

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929-1930

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
SOUFRE COLLOÏDAL

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur
de l'Université de Paris (*Pharmacie*)

Présentée et soutenue le

1930

PAR

A. BONVARLET

Pharmacien de la Faculté de Paris

JURY

{ LEBEAU, Président
DAMIENS, Professeur
FABRE, Agrégé

BOULOGNE-SUR-MER

IMPRIMERIE DU LITTORAL, 209, RUE NATIONALE

1930

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU
SOUFRE COLLOÏDAL



Digitized by the Internet Archive
in 2026

UNIVERSITE DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1929-1930

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DU

SOUFRE COLLOÏDAL

THÈSE

Pour l'obtention du Diplôme de Docteur
de l'Université de Paris (*Pharmacie*)

Présentée et soutenue le

1930

PAR

A. BONVARLET

Pharmacien de la Faculté de Paris

JURY { LEBEAU, Président
DAMIENS, Professeur
FABRE, Agréé

BOULOGNE-SUR-MER
IMPRIMERIE DU LITTORAL, 209, RUE NATIONALE
1930

Personnel de la Faculté de Pharmacie



ADMINISTRATION

MM. RADAIS, *Doyen*, O. ✱, ☼ I.
PERROT, *Assesseur*, O. ✱, ☼ I.
G. DURSENT, *Secrétaire*, ✱, ☼ I.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. ✱, ☼ I. Cryptogamie et Microbiologie
BEHAL, Memb. de l'Inst., G. O. ✱, ☼ I. Chimie organique
PERROT, O. ✱, ☼ I. Histoire naturelle des médicaments
COUTIERE, O. ✱, ☼ I. Zoologie.
GRIMBERT, ✱, ☼ I. Chimie biologique.
LEBEAU, O. ✱, ☼ I. Pharmacie chimique.
DELEPINE, O. ✱, ☼ I. Hydrologie et Hygiène.
GUERBET, ✱, ☼ I. Toxicologie
BOUGAULT, ✱, ☼ I. Chimie analytique.
GORIS, ✱, ☼ I. Pharmacie galénique
GUERIN, ✱, ☼ I. Botanique générale.
TASSILY, ✱, ☼ I. Physique.
DAMIENS, ✱, ☼ I. Chimie minérale.

Professeur honoraire : M. A. VILLIERS, ✱, ☼ I.

CHARGÉS DE COURS

MM. SOMMELET, ✱, ☼ I. Minéralogie
Marc HONNORAT, ✱, ☼ I. Législation et Déontologie pharmaceu-
tiques.
LUTZ, ✱, ☼ I. Cryptogamie.

AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. SOMMELET, ✱, ☼ I.	MM. PICON, ☼ I.
LUTZ, ✱, ☼ I.	FABRE, ☼ A.
LAUNOY, ✱, ☼ A.	MASCRE, ☼ I.
HERISSEY, O. ✱, ☼ I.	FLEURY, ☼ I.
DELABY, ✱, ☼ A.	BACH, ☼ I.

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. DEFACQZ, ✱, ☼ I. Chimie générale.
FABRE, ☼ A. et FLEURY, ☼ I.
Agrégés, chargés des travaux de Chimie analytique.
SOUEGES, ☼ I. Micrographie
LEROUX, ☼ I. Physique
DEVAL, ☼ I. Microbiologie
HERISSEY, O. ✱, ☼ I., DELABY, ✱, ☼ A., et PICON, ☼ I.:
agrégés, chargés des travaux généraux de 4^e année.
Bibliothécaire en Chef : M. BEAULIEUX, ☼ I.

A MON PÈRE

INTRODUCTION

Parmi les colloïdes importants ayant suscité déjà de nombreuses recherches et d'intéressantes applications, le soufre occupe une place privilégiée en raison du fait qu'on peut l'obtenir à l'état colloïdal par des méthodes variées.

Beaucoup d'auteurs ont ainsi porté leur attention sur cette substance assez répandue, bien connue des chimistes et que sa facilité d'obtention met à la portée de tous les chercheurs.

Malgré le nombre relativement élevé des publications concernant le soufre colloïdal, bien des points se rapportant à son histoire restent obscurs et semblent justifier de nouvelles recherches. En particulier, si l'on veut utiliser ce produit comme médicament, il importe de le conserver dans des conditions où il reste parfaitement stable pendant un temps relativement très long et où il ne subit aucune altération.

Nous plaçant à ce dernier point de vue, nous nous sommes proposé de faire une étude critique des diverses préparations du soufre colloïdal, afin de préciser les conditions les plus favorables pour obtenir un produit présentant toutes les qualités requises pour les applications thérapeutiques. Nous nous sommes efforcé de rassembler tout d'abord une documentation bibliographique aussi complète et précise que possible, puis nous avons entrepris un certain nombre d'essais devant nous conduire à une connaissance plus approfondie des propriétés du soufre colloïdal.

Nous avons ainsi porté notre effort sur la recherche d'une méthode avantageuse de préparation de cette substance. Nous avons ensuite cherché à définir ses conditions de stabilité, puis avons étudié ses différents caractères lorsqu'on le soumet à des influences diverses.

Nous avons entrepris ce travail sur les conseils de M. le Professeur Lebeau. Nous tenons à lui exprimer ici le témoignage de notre profonde gratitude et de notre très respectueuse sympathie.

Qu'il nous soit encore permis, avant d'entrer dans le développement de notre sujet de remercier M. le Professeur Damiens qui, pendant notre séjour au laboratoire, nous a aidé de ses conseils et de ses encouragements et a ainsi facilité notre tâche.

HISTORIQUE

Le soufre colloïdal ayant été l'objet de nombreuses publications, plusieurs procédés furent suivis pour l'obtenir. Aussi, en retracerons-nous l'histoire en classant les travaux consultés d'après le plan suivant :

A. — METHODES CHIMIQUES DE PREPARATION DU SOUFRE COLLOIDAL

- 1°. — Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux.
- 2°. — Décomposition des thiosulfates par les acides.
- 3°. — Préparations diverses.

B. — METHODES ELECTRIQUES DE PREPARATION DU SOUFRE COLLOIDAL

PREMIERE PARTIE

METHODES CHIMIQUES DE PREPARATION DU SOUFRE COLLOIDAL

1°. — Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux

En procédant en 1790 à « l'Analyse de l'eau sulfureuse d'Enghien pour servir à l'histoire des eaux sulfureuses en général », FOURCROY et de LA PORTE (1) obtinrent probablement pour la première fois une solution colloïdale de soufre. Ils traitèrent une eau sulfureuse par de l'acide nitrique dilué et observèrent sa transformation en un liquide laiteux d'une stabilité très grande où la quantité d'acide était trop faible pour être décelée par le tournesol ; ce liquide traversait les papiers à filtrer sans laisser de dépôt, il coagulait par la chaleur vers 45°, donnant naissance à un précipité gris-jaunâtre, qui pouvait être remis en suspension. Toutefois, après plusieurs traitements semblables par échauffement, le précipité apparaissait avec une teinte gris verdâtre et ne pouvait plus être redissout.

Quelques années plus tard, en 1798, dans un « Mémoire lu à la classe des Sciences physiques et mathématiques de l'Institut National », BERTHOLLET (2) décrivit un procédé, que nous emploierons nous-même, consistant dans la décomposition par l'acide sulfureux d'une dissolution aqueuse d'acide sulfhydrique. « L'acide sulfureux qui se trouvait en contact avec l'acide sulfhydrique cédait son oxygène à l'hydrogène et le soufre, tant celui qui entraient dans la composition de l'acide sulfureux, que celui qui contenait l'acide sulfhydrique, se précipitait ».

BERTHOLLET obtint ainsi une liqueur trouble et blanchâtre assez stable avec le temps, mais précipitant rapidement par l'addition de chlorure de sodium. Il détermina que « la présence d'un alcali, d'acide chlorhydrique ou d'acide sulfurique facilitait aussi la séparation du soufre ».

Infirmant une hypothèse de FOURCROY (1), qui estimait qu'une partie de l'acide sulfureux se changeait en acide sulfurique, il montra que « la liqueur éclaircie ne présentait aucun indice d'acide sulfurique et que, quelles que soient les proportions d'anhydride sulfureux et d'acide sulfhydrique employées, la décomposition n'était jamais complète, qu'une petite portion de l'un ou de l'autre subsistait et pouvait être mise en évidence par l'acide nitrique qui formait de l'acide sulfurique ».

Il démontra enfin que « l'acide nitrique décomposait aussi

l'acide sulfhydrique en oxydant l'hydrogène sans attaquer le soufre, mais que le précipité obtenu était moins abondant que par l'emploi d'acide sulfureux, parce qu'avec ce dernier le soufre provenait des deux substances ; si l'acide azotique était très dilué, l'acide sulfhydrique n'était pas décomposé ou ne l'était qu'en partie ».

Le 11 Juin 1849, dans un mémoire lu à l'Académie des Sciences de Turin, SOBRERO et SEIMI (3) étudièrent « Les produits de la décomposition des acides sulfhydrique et sulfureux au sein de l'eau ». Ils firent arriver en même temps et d'une manière continue, pendant plusieurs jours, dans un flacon presque rempli d'eau distillée, de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfhydrique ; les deux gaz se dissolvaient et se décomposaient réciproquement en déposant du soufre.

En outre, le liquide séparé de ce précipité de soufre retenait lui-même une certaine quantité de ce corps qui se séparait lorsqu'on saturait par un carbonate ou une base énergique : potasse ou soude. Le soufre, déposé pendant la décomposition des gaz, était toujours d'une belle couleur jaune, mais tantôt opaque, tantôt diaphane ou presque transparent. Le liquide qui le baignait avait une forte réaction acide et dans ces conditions, le soufre s'y déposait sous forme d'un précipité qui, dilué dans l'eau, s'y divisait en formant une émulsion dont il ne se séparait plus, même par un repos très prolongé. Si on augmentait beaucoup la dilution, il se produisait un liquide presque transparent. Enfin, en ajoutant à une solution de ce soufre une petite quantité d'une solution aqueuse d'un sel neutre de potassium ou de sodium, on obtenait immédiatement un précipité de soufre.

Dans le cas d'intervention dans ces conditions d'un sel de sodium pour la précipitation, le soufre pouvait être remis en suspension dans de l'eau pure comme à l'origine.

On peut vérifier ce fait en décantant le liquide contenant le sel sodique et en lavant le précipité plusieurs fois avec de l'eau distillée ; au deuxième ou au troisième lavage, le soufre ne se dépose plus et il reste en suspension opalescente.

Si, au contraire, on avait employé un sel potassique, surtout le sulfate, le soufre précipité était coagulé, il prenait une consistance pâteuse, devenait gluant, élastique comme du caoutchouc et malgré des lavages longtemps répétés, il gardait cette propriété.

Le soufre élastique, précipité par le sulfate de potassium, retenait toujours, malgré les lavages, un peu d'électrolyte et gardait son élasticité à l'air pendant plusieurs mois ; par contre,

le soufre émulsionnable exposé longtemps à l'air devenait pulvérulent et se modifiait complètement en perdant son caractère principal.

La quantité de soufre que pouvait contenir le liquide acide après le passage de l'anhydride sulfureux et de l'acide sulfhydrique, était si grande que, dans certains cas, la densité s'élevait jusqu'à 17° ou 18° Baumé, l'addition d'un électrolyte sodique ou potassique faisait prendre le liquide en masse, par précipitation du soufre.

Le précipité de soufre, obtenu ainsi dans une seconde phase de réaction, présentait les mêmes phénomènes que ceux signalés dans les cas du soufre précipité pendant la décomposition des deux gaz.

SOBRERO et SELMI concluent que « la présence de corps étrangers dans le milieu où le soufre se dépose, peut modifier ses caractères d'une façon toute particulière. Certains corps adhèrent au soufre et paraissent influencer sur ses propriétés, tantôt pour favoriser la production d'émulsion, tantôt au contraire pour provoquer sa coagulation ».

SELMi (4) s'efforça de déterminer la nature de cette pseudo-solution.

A la suite de ses observations, il parvint à démontrer que « ce soufre, qui se répand au sein du liquide, s'y incorpore uniformément, non par un mode analogue à celui des substances véritablement solubles, comme les acides, les alcalis, les sels, mais par voie d'une diffusion particulière comparable au gonflement des substances gélatineuses ».

SELMi établit les trois principaux caractères des pseudo-solutions, qui permettent de les distinguer des solutions véritables :

« 1°. — Le premier et le plus général est l'absence absolue de tout changement de température, tant lorsque le corps se divise dans le liquide, que quand il se coagule ou se précipite au sein du véhicule qui le tient en suspension.

2°. — Le second caractère consiste dans l'exactitude avec laquelle le volume total de la pseudo-solution représente la somme des volumes du corps pseudo-soluble et du véhicule, d'où il résulte qu'il n'y a changement de volume, ni quand les substances se réunissent, ni quand elles se séparent.

3°. — Le troisième caractère consiste en ce que le corps pseudo-soluble se coagule par l'introduction dans les liquides, de sels ou d'autres substances solubles, sans affinité chimique apparente pour lui ou pour le liquide.

Quand le corps pseudo-soluble se coagule par l'action du produit ainsi ajouté, il en entraîne ordinairement une certaine quantité. Dans certains cas, le coagulum l'abandonne de nouveau si on le fait digérer avec un liquide déterminé et par suite redevient apte à reproduire une pseudo-solution. Parfois aussi, il le retient avec force et ne peut produire d'émulsion ».

SELMi, trouvant que le liquide sur lequel il opérait présentait ces caractères d'une manière très marquée, le regarda comme une « pseudo-solution » et appliqua le nom de soufre « pseudo-soluble » à la substance susceptible de la fournir. Il expérimenta sur la pseudo-solution qui provient de la réaction des deux gaz et sur celle que l'on peut obtenir en recueillant le soufre mou qui se dépose dans cette réaction et il fit les observations suivantes :

« 1°. — Le soufre pseudo-soluble s'incorpore dans l'eau (23 grammes dans 160) sans le moindre abaissement de température.

2°. — On en détermine la coagulation par le moyen des agents appropriés, sans le moindre dégagement de chaleur.

3°. — Le soufre se précipite par l'action de ces sels sous forme d'un magma pâteux et tenace, ressemblant à du caoutchouc un peu ramoli.

4°. — Il entraîne une certaine quantité de ces sels, qui, pour ceux de potassium, s'élève à 2.3.4. et jusqu'à 6 centièmes du poids du magma dissout.

5°. — Par les volumes comparés du magma et du liquide d'où il se sépare et la quantité de sel précipitant contenu dans l'un et l'autre, on trouve que le premier en retient une proportion qui excède 3.4.5 et jusqu'à 6 fois celle qui reste dans un volume de liquide égal au volume du coagulum ».

SELMi a, en outre, constaté la production, à côté du soufre, d'acides qu'il appelle polythioniques. Le soufre pseudo-soluble retient obstinément de petites quantités de ces derniers, ce qui explique sa réaction acide et le dégagement d'acide sulfhydrique et postérieurement d'anhydride sulfureux quand on l'abandonne à lui-même sous forme de magma.

SELMi rechercha ensuite dans quelles conditions la pseudo-solution du soufre se maintenait, s'altérait et se décomposait. Il émit les conclusions suivantes :

« 1°. — La lumière directe en favorise la décomposition et, étant donné un soufre impur et facilement altérable, la lumière le précipite du véhicule à l'état pulvérulent.

2°. — L'ébullition produit le même effet.

3°. — Les acides minéraux concentrés facilitent sa séparation du liquide, sans lui faire perdre sa pseudo-solubilité. Cette dernière est cependant modifiée, car il se dégage de l'acide sulfhydrique par attaque de l'acide polythionique et le soufre ne peut plus entrer en pseudo-solution.

4°. — Il est coagulé par beaucoup de sels minéraux, parmi lesquels il faut noter particulièrement ceux de potassium qui produisent un précipité impropre à fournir de nouveau une pseudo-solution, tandis que les sels sodiques et ammoniques produisent des coagulums qui donnent des pseudo-solutions quand, après les avoir extraits du liquide dans lequel ils sont fournis, on les place dans l'eau pure.

5°. — Ces derniers coagulums, retenant des sels de sodium, perdent la propriété précédente, quand on les recueille sur un filtre, les laissant ainsi prendre de la cohésion et se réunir en masse.

6°. — Les alcalis caustiques neutralisent d'abord l'acidité du soufre pseudo-dissout et le décomposent en le transformant de l'état mou, jaune et pseudo-soluble, à celui du soufre dur, blanc et précipité.

7°. — Les alcalis carbonatés agissent de la même manière et instantanément.

8°. — Les alcalis caustiques ou carbonatés ne transforment pas immédiatement par leur contact le soufre pseudo-dissout mais se bornent à en séparer un quart de l'acide qui y adhère, le liquide restant encore alcalin. Dans la transformation, la neutralisation s'effectue par les trois autres quarts d'acide, de sorte que la pseudo-solution de sels alcalins perd son alcalinité et que, si l'on opère avec soin, elle peut demeurer neutre dans la réaction ».

En 1888, DEBUS (5) entreprit une série d'expériences, sur la constitution des solutions dites de WACKENRODER, solutions obtenues par la réaction au sein de l'eau de l'acide sulfhydrique ou de sulfures alcalins sur l'anhydride sulfureux.

Ses conclusions furent les suivantes :

« Les solutions de WACKENRODER filtrées, contiennent :

a) Du soufre en suspension, en particules très petites.

b) Une nouvelle modification allotropique du soufre en simple solution et sous forme colloïdale. Cette nouvelle forme de soufre, appelée par DEBUS soufre «S₈», séparée par évaporation de la solution de WACKENRODER, se présente sous la forme d'une masse jaune, visqueuse, semi-fluide, partiellement soluble à l'eau.

Elle ressemble en quelques points à de la silice mise en liberté à partir de solution de silicates par des acides forts.

c) Des traces d'acide trithionique.

d) De l'acide tétrathionique.

e) De l'acide pentathionique.

f) Un acide polythionique, contenant encore plus de soufre que le produit précédent, probablement de l'acide hexasulfonique ».

Vérifiant les conclusions de DEBUS, SPRING en 1906 (6) utilisa de grandes quantités de suspension de soufre colloïdal qu'il avait préparées, en vue d'une étude optique. Cette étude fut présentée aux Membres du Congrès de Chimie alors réunis à Liège.

Le soufre jaune formé par la réaction de l'anhydride sulfureux sur l'acide sulfhydrique dans l'eau, ne pouvant être lavé sur filtre par suite de son état colloïdal, SPRING le débarrassa complètement des acides qui l'accompagnaient par dialyse. Il fit durer celle-ci jusqu'à disparition de toute trace d'acides dans le liquide sulfuré, enfermé dans une vessie dégraissée, plongeant dans l'eau. Le résultat fut atteint seulement après avoir renouvelé l'eau tous les jours pendant plus d'un mois.

Le contenu de la vessie, une boue jaunâtre mêlée de grumeaux, fut exposé dans le vide sec à la température ordinaire jusqu'à poids constant.

SPRING obtint de la sorte une masse jaune à cassure conchoïdale translucide sur les bords et même transparente dans les lamelles qui étaient appliquées sur les parois du vase. Il la pulvérisa finement, puis, la poudre blutée au tamis de soie, fut exposée de nouveau dans le vide pendant quelques jours et lavée au sulfure de carbone, pour lui enlever tout le soufre soluble qu'elle pouvait contenir.

Le résidu analysé correspondait à la formule : $S^8 H^2 O$.

D'où SPRING conclut que le soufre « S_8 » de DEBUS est un hydrate de soufre. La facilité avec laquelle ce corps s'associe avec l'eau pour donner des pseudo-solutions, qui ne se clarifient pas avec le repos, doit être attribuée, d'après lui, plutôt à la composition de la matière, qu'à un état particulier du soufre.

SPRING a fait remarquer, en terminant, que cet hydrate n'a rien de commun avec ceux que l'on a signalés longtemps avant lui et dont BERZELIUS et BISHOP ont contesté la réalité.

La même année, VALETON (7), étudiant les réactions de l'acide pentathionique en dissolution aqueuse, démontra qu'une solution colloïdale de soufre pouvait donner les mêmes réactions

qualitatives que l'acide pentathionique et ses sels en solution aqueuse.

La solution colloïdale de soufre pur, avait été préparée par la méthode de BERTHOLLET (2). Pour la purifier, VALETON, précipitait le soufre de sa pseudo-solution par le chlorure de sodium, le remettait en suspension dans l'eau pure et recommençait quatre fois cette opération. Il obtint ainsi une solution absolument neutre au tournesol qu'il débarrassa des traces de chlorure de sodium et d'autres impuretés possibles par dialyse.

En 1907, la maison VON HEYDEN de RADEBEUL (Dresde) (8) a préparé sous le nom de « sulfoid » du soufre colloïdal destiné aux usages thérapeutiques.

Le procédé de préparation et les propriétés du produit obtenu sont les suivants :

« On mélange, en présence d'une substance favorisant la formation des colloïdes, une albumine par exemple, des solutions capables de donner du soufre (sulfure alcalin et acide sulfureux). Le soufre ne se sépare pas, mais reste en dissolution à l'état colloïdal. Par évaporation et dessiccation dans le vide, on obtient une poudre grisâtre, formant avec l'eau un liquide laiteux, de couleur bleue, chatoyant par transparence. La solution obtenue est peu stable et elle abandonne un dépôt au bout de peu de temps. A la dialyse, le liquide ne laisse passer aucune trace de soufre.

Le soufre colloïdal, ainsi obtenu, est insoluble dans l'alcool, l'éther, l'acétone, le sérum physiologique. Sa solution n'est précipitée ni par les alcalis, ni par les solutions d'albumine, ni par le sérum sanguin. Le soufre colloïdal possède toutes les propriétés chimiques du soufre ordinaire et il peut être caractérisé par les réactions de cet élément ».

C. FLEIG, en 1908 (9), dans le but d'obtenir une solution colloïdale de soufre utilisable en injections intraveineuses, fit arriver dans de l'eau additionnée de glycérine ou de gélatine ou dans de la glycérine pure diluée, un double courant gazeux d'anhydride sulfureux et d'acide sulfhydrique.

Le colloïde ainsi obtenu est, d'après l'auteur, très stable.

En 1911, MAILLARD (10) étudie d'une façon assez complète la préparation du soufre colloïdal par la méthode de BERTHOLLET (2) et il fait ressortir, avec plus de précision que ses devanciers, l'existence de deux soufres distincts du soufre cristallisé.

Ses conclusions sont les suivantes :

« Lorsque la réaction de l'acide sulfhydrique et de l'anhy-

dride sulfureux au sein de l'eau a suffisamment duré et que le liquide s'est suffisamment chargé d'acides polythioniques, on trouve au fond du vase un dépôt boueux jaune, qu'on peut recueillir et purifier ; il fournit une solution colloïdale d'un jaune laiteux et presque opaque, même si elle est très diluée et de couleur brun rouge à la lumière tamisée ». C'est, d'après MAILLARD, à cette variété que s'applique essentiellement la description du « Soufre δ » de DEBUS. (5).

« Mais le dépôt boueux du « Soufre δ » est surmonté dans le vase à réaction d'une solution limpide, à peine opalescente, verdâtre et présentant un certain dichroïsme brun rouge ; filtrée et dialysée longtemps, jusqu'à l'élimination totale de la grande quantité d'acides qu'elle contient, cette solution verdâtre conserve le même aspect et la même limpidité avec une légère opalescence. C'est encore une solution colloïdale de soufre, ainsi qu'on peut s'en assurer en précipitant le soufre par un électrolyte convenable, le chlorure de calcium par exemple.

Cette nouvelle variété de soufre colloïdal ne diffère pas seulement du « Soufre δ » par sa limpidité, elle s'en distingue encore par ses conditions de stabilité. Certains réactifs contenant même du calcium, la gomme arabique par exemple, sont inoffensifs pour la variété limpide du soufre colloïdal, alors qu'ils coagulent instantanément la variété opaque ».

Dans cette étude du soufre colloïdal, MAILLARD, employa le mode de préparation suivant :

« Dans un flacon de deux litres, on place un litre d'eau distillée et on sature l'eau d'acide sulfureux au moyen d'un courant de gaz sulfureux. On y fait alors arriver un courant peu rapide d'acide sulfhydrique, en ayant soin de relier le flacon par des tubulures appropriées à un autre du même genre, destiné à fixer l'excès d'anhydride sulfureux déplacé lors de cette manipulation. On voit bientôt le liquide devenir laiteux par la mise en liberté d'une certaine quantité de soufre qui augmente peu à peu et l'on continue à faire passer l'acide sulfhydrique jusqu'à ce que l'atmosphère du flacon en présente fortement l'odeur. Mais cette odeur disparaît peu à peu et, au bout de quelques jours, le liquide exhale de nouveau une odeur intense d'acide sulfureux. Il faut continuer de faire passer l'acide sulfhydrique jusqu'à ce que le flacon bouché en conserve l'odeur environ vingt-quatre heures. On peut alors saturer de nouveau le liquide d'anhydride sulfureux puis d'acide sulfhydrique et recommencer encore une troisième fois ces deux saturations successives,

Le liquide est alors chargé d'acides polythioniques à un degré de concentration tel, que le soufre colloïdal (variété laiteuse) se trouve précipité en flocons qui se rassemblent au fond du vase et qui présentent une couleur jaune beaucoup plus accentuée que la teinte pâle, presque blanche parfois, des variétés ordinaires de soufre précipité et coagulé. Avec un peu d'habitude, on reconnaît très bien par la couleur, si un dépôt de soufre est coagulé ou s'il est resté soluble.

Le dépôt jaune de soufre colloïdal est séparé par décantation du liquide verdâtre qui le surmonte, puis on le reprend par l'eau distillée qui le redissout instantanément et on filtre soigneusement pour éliminer quelques pellicules de soufre mou qui se sont formées sur les parois du flacon et des tubes de verre et qui deviendraient des centres de coagulation et de cristallisation pour la solution de soufre colloïdal dont elles compromettraient la stabilité.

La pseudo-solution de soufre colloïdal est alors dialysée au papier parchemin jusqu'à élimination complète des acides qui la souillent ; aussitôt que ce résultat est atteint, il faut la mettre en flacons remplis et bouchés, car si on la laisse exposée à l'air, il s'y reforme constamment un peu d'acide sulfureux, par oxydation directe du soufre. Lorsqu'elle a été préparée avec tous les soins nécessaires pour la protéger contre les électrolytes, cette solution de soufre colloïdal peut se conserver de longs mois sans coagulation. A la longue, elle peut se transformer en soufre octaédrique donnant lieu à de belles cristallisations où se rassemble tout le soufre de la solution qui redevient peu à peu claire comme de l'eau.

Si les pseudo-solutions sont soumises à l'action de divers électrolytes, notamment les alcalis et surtout les bases alcalino-terreuses, elles ne tardent pas à se coaguler et le soufre colloïdal jaune se transforme en soufre amorphe blanchâtre. Cependant le soufre colloïdal jouit d'une stabilité beaucoup plus grande qu'on pourrait le croire. Si, en effet, les acides minéraux à forte concentration le coagulent, le précipitent en flocons, ainsi qu'on le voit dans la préparation même, ils ne le pectisent pas, c'est-à-dire qu'ils ne font pas perdre à ces flocons leur propriété de se redissoudre instantanément dans l'eau, même en présence d'une petite quantité d'acide ; d'autre part, si une solution de soufre colloïdal contenant encore un peu d'acide est neutralisée par la soude, le carbonate ou le bicarbonate, on observe immédiatement l'agglomération et la précipitation du soufre. La pectisation n'a cependant pas encore eu lieu, car, si on sépare rapidement les flocons du liquide, ils conservent leur solubilité dans l'eau ; s'ils séjournent

par contre au contact du sel alcalin, ils se pectisent définitivement en même temps que leur teinte s'affaiblit ».

MAILLARD, dose le soufre colloïdal en mettant à profit l'action oxydante du brome qui le transforme en acide sulfurique.

« Dans un flacon approprié, on place un excès d'eau de brome (50 à 100 cm³) en rapport avec la concentration probable du soufre et le volume de la prise d'essai ; puis on y fait tomber goutte à goutte la solution colloïdale prélevée à l'aide d'une pipette graduée, en ayant soin d'imprimer au flacon une agitation continue, pour que chaque goutte arrivant dans le liquide soit instantanément dispersée dans la masse. Si on omettait cette précaution, l'action coagulante du brome transformerait chaque goutte en un petit paquet de soufre précipité ordinaire qui ne serait plus attaqué ensuite qu'avec la lenteur habituelle. Si on réussit, au contraire, à disperser instantanément le soufre au sein de l'eau de brome, aucune agglomération n'est plus à craindre et le mélange, d'abord trouble, redevient très vite limpide, à mesure que le soufre disparaît par oxydation.

Il faut toujours que le liquide reste notablement coioré en rouge, c'est-à-dire qu'il renferme un excès de brome.

Lorsque le liquide est redevenu limpide, on le porte sur le bain-marie, ce qui, tout en chassant l'excès de brome, amène la solution à la température voulue pour une bonne précipitation par le chlorure de baryum. On recueille et on pèse le sulfate de baryum comme à l'ordinaire.

On peut doser le soufre colloïdal dans une solution qui contient des acides en prenant soin simplement de défalquer ceux-ci par un titrage acidimétrique préalable ».

En 1914, MAILLARD (11), poursuivant son étude sur le soufre colloïdal, établit « une démarcation entre le soufre colloïdal vrai (préparé par action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux) et le soufre, coagulé en fines parcelles, qui ne serait que du soufre précipité, une sorte de « magister » de soufre » Il a remarqué que « le soufre colloïdal peut subir des floculations et des dispersions réversibles, tant qu'il reste au sein de l'eau ; il redevient irréversible dès qu'on le prive d'eau et perd sans retour l'état colloïdal. Il n'existe pas de soufre colloïdal à l'état sec.

Le vrai soufre colloïdal préparé par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'anhydride sulfureux en milieu aqueux a les caractères suivants :

1^o Par réflexion, la solution présente une teinte jaune rappelant celle de la fleur de soufre avec une fluorescence verdâtre

d'autant plus accentuée que la dilution est plus forte. Si la teinte est blanc sale, quelle que soit la finesse des parcelles en suspension, c'est que le soufre est coagulé, en tout ou en partie.

2°) Par transmission, la solution, dont la translucidité varie avec divers facteurs tels que la concentration, montre une coloration brun rouge ou brun jaune caractéristique.

Une suspension de soufre coagulé présente, au contraire, une teinte bleuâtre, violacée ou rose, suivant son degré de finesse ; elle n'est jamais jaune.

3°) La solution colloïdale peut être soumise à l'ébullition prolongée qui, loin de déterminer la coagulation, augmente la transparence. D'autre part, la chaleur hâte la floculation d'une suspension même très fine de soufre coagulé.

4°) La solution colloïdale peut, sans subir d'altération, être additionnée d'alcool, d'alcool et d'éther, d'acétone, qui, par contre, provoquent la floculation des suspensions même très fines de soufre coagulé.

5°) Si à une solution de soufre colloïdal, on ajoute divers électrolytes (chlorure de calcium par exemple, on assiste à un phénomène très net de coagulation. Le liquide jaune et translucide s'opacifie par le développement d'un nuage blanc, puis des flocons se forment et ne tardent pas à tomber au fond du récipient où ils constituent une couche d'une teinte blanc légèrement grisâtre terne et crayeux, tandis que le liquide surnageant n'est plus que de l'eau claire. Si, avant la chute des flocons, on regarde par transparence vers la surface, on perçoit une teinte bleuâtre au lieu de la coloration brun-rouge caractéristique du soufre colloïdal.

Lorsqu'on a mêlé à la solution colloïdale des matières organiques, de la gélatine par exemple, puis qu'on coagule par le chlorure de calcium, l'agglomération des flocons est fortement ralentie, au point qu'il peut être difficile de retenir sur un filtre les plus fines parcelles. Mais on n'en a pas moins noté l'apparition d'un nuage blanc, l'opacité du mélange, la disparition de la translucidité brun-rouge.

Par transparence, on observe maintenant une coloration violacée ou rosée, très différente et la masse a perdu sa teinte jaune pâle pour prendre l'aspect blanc crayeux révélateur de la coagulation. Le soufre coagulé se dépose d'ailleurs peu à peu ; sa précipitation est hâtée par la chaleur ou par l'alcool que nous avons vu sans effet sur le soufre colloïdal.

Les matières organiques sont donc impuissantes à jouer

complètement le rôle de colloïdes protecteurs. En présence des électrolytes, le soufre est coagulé, tandis que, pour parvenir à cet état, à partir de la solution colloïdale, le soufre a subi des modifications brusques et importantes, qui revêtent indéniablement un changement d'état ; au contraire, rien ne permet de distinguer ce soufre coagulé du soufre précipité connu de tous, sauf la finesse des parcelles ».

En 1912, SVEN ODEN (12) publia un travail de longue haleine sur le soufre colloïdal qui donnait le résultat d'expériences nombreuses, faites en vue de la détermination des constantes physiques des suspensions de soufre et de la variation de ces caractéristiques avec la concentration de la suspension et avec la température.

En 1917, S. W. YOUNG et Wm. R. GODDARD (13) étudièrent la stabilisation des pseudo-solutions de soufre et l'action protectrice de l'acide sulfhydrique.

En 1919, E. HEINZE (14) signale que l'acide sulfureux réagit sur l'acide sulfhydrique sous la forme $\text{SO}^3 \text{H}^2$ et non SO^2 . La réaction primaire peut se représenter sous la forme réversible :



Les composés de formules SOH^2 et $\text{SO}^2 \text{H}^2$ sont hypothétiques et l'auteur les cite par leur formule, sans les dénommer.

La précipitation du soufre est attribuée à la décomposition du composé SOH^2 qui est supposé se former ainsi dans la réaction :



La réaction finale de la molécule d'acide sulfureux et de deux molécules d'acide sulfhydrique est représentée par l'équation :



Cette réaction serait complète après plusieurs mois.

Avec les acides polythioniques et l'acide sulfhydrique, il y a également formation de soufre et d'eau. Avec un excès d'acide sulfureux, il y a moins de soufre précipité et plus d'acide polythioniques formés. Si le précipité de soufre est filtré et l'excès d'anhydride sulfureux déplacé par un courant d'azote, le soufre se précipite tandis que l'acide sulfureux apparaît de nouveau dans la solution. Le soufre précipité n'entre plus en réaction :





Avec une concentration croissante en anhydride sulfureux, la proportion d'acide tetrathionique croît, tandis que celle d'acide pentathionique décroît.

En 1920, Paul BARY (15), dans le but de rechercher la forme sous laquelle le soufre existe dans ses pseudo-solutions, appliqua une méthode qui permet de déterminer par la mesure de la viscosité la grosseur des granules de la suspension. Il utilisa dans ce but les résultats des expériences de SVEN ODEX (12) qui avait mesuré la viscosité des pseudo-solutions de soufre de concentrations diverses et à différentes températures.

La préparation du soufre était faite par la méthode de RAFFO (21) et la purification était obtenue par précipitations successives au moyen de chlorure de sodium, puis reprise par l'eau pure suivant la technique de SELMI (4) et J. VALETON (7). Les suspensions contenaient une quantité de chlorure de sodium d'environ 6 à 8 % de la quantité de soufre. Cette quantité de chlorure de sodium, dans les limites assez étroites de l'expérience, ne semble pas avoir, d'ailleurs, une grande influence sur les valeurs de la viscosité.

La formule d'EINSTEIN :

$$N = N_0 (1 + 2,5 V)$$

permet de déterminer la viscosité d'une suspension quand on connaît la concentration et quand le colloïde conserve à l'état de granules le même volume total qu'à l'état massif ; connaissant donc la valeur de la viscosité, on en peut tirer la valeur de «V» c'est-à-dire du volume des granules et savoir, ainsi, si ce volume est le même que celui du corps avant sa mise en suspension, ou si ce volume a augmenté du fait de l'absorption d'une certaine quantité du liquide du milieu.

Si on appelle V_0 le volume du colloïde dispersé dans l'unité de volume de suspension et « a » le coefficient de gonflement, on a :

$$V = V_0 (1 + a)$$

et la formule d'Einstein s'écrit :

$$N = N_0 (1 + 2,5 V_0 + 2,5 V_0 a)$$

Si la viscosité N_0 du milieu est prise comme unité, on en tire :

$$a = \frac{N - 1 - 2,5 V_0}{2,5 V_0}$$

On a ainsi la possibilité de suivre la façon dont varie le gonflement des granules de soufre sous les différentes influences qui le modifient en appliquant cette formule aux mesures de viscosités faites par SVEN ODEN.

Concentrations du soufre %	Viscosités		Coefficients moyens du gonflement :
	à 15°	à 25°	
48,28	—	4,974	5,53
30,72	2,429	2,439	2,50
24,14	1,980	1,966	2,13
15,36	1,487	1,500	1,46
7,68	1,211	1,210	1,14
5,00	1,113	1,115	0,79
3,84	1,103	1,084	0,46
1,28	1,032	1,029	0,37

Le tableau ci-dessus donne, pour chaque concentration, la valeur moyenne de la viscosité entre 15 et 20° C. exprimée en prenant la viscosité de l'eau pour unité et corrigée de l'effet apporté par le chlorure de sodium. La troisième colonne donne la valeur « a » du coefficient de gonflement.

Le calcul de « a » n'est naturellement applicable qu'aux faibles concentrations, par exemple, pour les quatre dernières valeurs de 7 pour 100 et au-dessous; il perd toute signification pour la concentration de 48,28 pour 100, puisque, dans ce cas, le calcul du volume V, occupé par les granules dans l'unité de volume de suspension, donnerait $aV = 1,4$, ce qui n'a pas de sens. Mais, pour la concentration 7,68 pour 100 on a : $aV = 0,045$; on peut donc admettre que la valeur de « a », trouvée pour cette concentration, est sensiblement exacte et que, aux concentrations inférieures, les valeurs calculées pour « a » sont de plus en plus rigoureuses.

Il ressort de ces résultats, que « les granules des suspensions de soufre contiennent d'autant moins d'eau absorbée que la concentration est plus faible. La diminution du gonflement provient de ce que les granules se subdivisent en granules de plus en plus fins quand la dilution augmente.

La diminution de grosseur des granules avec la dilution est confirmée par le fait que la stabilité est d'autant plus grande que la concentration est plus faible.

En résumé, le soufre colloïdal est un corps susceptible d'absorber l'eau en quantité parfois assez grande ; cette absorption est favorisée par la présence dans la solution d'ions positifs monovalents, tels que K^+ , Na^+ , H^+ , à faibles doses, elle est, au contraire, empêchée par l'action des ions de métaux bivalents Ba^{++} , Mg^{++} , Ca^{++} , etc... qui coagulent les suspensions. Le soufre ainsi coagulé n'est plus capable de fournir des suspensions stables ; il est opaque et les granules sont aisément visibles à l'ultra-microscope, alors que dans les suspensions stables de soufre, les granules sont plus difficilement visibles.

Le soufre des suspensions instables est comparable à un colloïde qui a été pectisé par les agents de coagulation ; sous cette forme, il a tendance, comme le soufre mou, à reprendre l'état cristallin.

On peut, néanmoins, surtout quand il est fraîchement déposé, le mettre en suspension dans des solutions de chlorure, de bromure, de sulfate de sodium ».

The SVEDBERG (16), en 1900 a déterminé comment variait la solubilité apparente, avec la concentration saline des liqueurs employées. Il a, en particulier, déterminé la solubilité de ce soufre colloïdal dans des solutions de chlorure de sodium, de bromure de sodium et de sulfate de sodium en fonction de la température et il a observé que « la concentration qu'on peut obtenir est, à la température « t », donnée par la réaction : $\log c = k t$ où k est une constante dont la valeur dépend de la concentration du sel dans la liqueur.

La différence entre le soufre gonflable et le soufre pectisé n'est pas seulement due à une modification allotropique de ce corps ; le soufre colloïdal est un acide ou un sel à radical condensé ; dans la préparation de ses suspensions par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'anhydride sulfureux, le soufre colloïdal obtenu est un acide polythionique. La dialyse prolongée permet de lui enlever progressivement une grande quantité d'acide sulfurique en même temps que se déposent des quantités croissantes de soufre plus ou moins profondément pectisé.

En préparant des suspensions de soufre opaque par l'action rapide de l'acide sulfhydrique sur une solution faible d'acide sulfureux, on remarque qu'on obtient des suspensions laiteuses relativement stables tant qu'un excès d'acide sulfhydrique persiste dans la solution et qu'il suffit de faire le vide au-dessus pour coaguler la totalité du soufre. On constate également des modifications importantes dans l'aspect de la suspension lors-

qu'on ajoute avant le passage de l'acide sulfhydrique des quantités variables de magnésie ou de chaux. On obtient alors des liqueurs plus stables qui, au lieu d'être blanches, sont bleutées ou violacées ou grises suivant les cas, la coloration étant liée sans doute à la grosseur des granules en suspension.

Enfin dans la préparation des suspensions laiteuses de soufre par dilution dans l'eau d'une solution acétonique de soufre ordinaire, on observe que des suspensions de faible concentration sont stables tant que l'acétone reste dans la liqueur ».

Tous ces faits conduisent à la conclusion suivante :

« Le soufre colloïdal susceptible de fournir des pseudo-solutions aqueuses n'est pas du soufre pur, mais un composé contenant le soufre à l'état condensé ou fortement polymérisé ; ces combinaisons de soufre polymérisé sont aisément dissociables et ne subsistent en milieux aqueux qu'en présence des éléments qui peuvent limiter sa dissociation ».

En 1925, L. E. TISDALE (17), étudia la toxicité des solutions colloïdales de soufre obtenues par réaction de l'acide sulfhydrique sur l'anhydride sulfureux en milieu aqueux.

En 1927, I. D. GARARD et F. M. COLT (18) obtinrent des sols de soufre dans la benzine, le toluène, le xylène, l'acétone, l'acétate d'éthyle par la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'anhydride sulfureux dans ces solvants. Les sols, dans la benzine, ont une couleur jaune foncé et contiennent 1,4 à 1,8 % de soufre ; ils sont parfaitement conservés après 4 mois ; ils ne sont altérés ni par les électrolytes ni par les substances organiques employées comme coagulants. Par évaporation de la benzine, il reste une masse jaune de soufre amorphe, qui ne se disperse plus dans la benzine. Si l'on dialyse la solution à 1,8 % de soufre dans 5 fois son volume de benzine pure à travers une membrane d'acétate de cellulose, 39 % de soufre traversent la membrane en vessie de bœuf, 19 % de soufre colloïdal dialysent en 3 jours. Dans l'alcool, on obtient des aiguilles de soufre monoclinique.

2°. — Décomposition des thiosulfates par les acides

En 1894, ENGEL (19), au cours d'une étude sur la stabilité différente de l'acide thiosulfurique, en présence de concentrations variables d'acide chlorhydrique, décrit une méthode de préparation du soufre colloïdal qui reposait sur la décomposition des thiosulfates par les acides.

Voici la préparation donnée par ENGEL :

« On verse en agitant, dans deux volumes d'une solution d'acide chlorhydrique saturée à 25° ou 30° et refroidie à 10° environ, un volume d'une solution également saturée à la température ordinaire de thiosulfate de sodium. Il se précipite du chlorure de sodium et l'acide thiosulfurique mis en liberté possède une stabilité suffisante pour qu'il soit possible de filtrer le liquide, qui passe incolore au début. Peu à peu le liquide filtré jaunit, la coloration augmente et de l'anhydride sulfureux se dégage. Le soufre précipite et ne tarde pas à se réunir en flocons jaunes. Dans cet état, le soufre est entièrement soluble dans l'eau en donnant des solutions colloïdales.

La solution trouble obtenue est jaune et se décompose très rapidement en donnant le soufre mou ordinaire des hyposulfites.

Celui-ci est insoluble dans l'eau.

Cette transformation s'effectue sans qu'il soit possible de saisir un dégagement d'acide sulfhydrique. Ce fait exclut l'idée que ce corps pourrait être un polysulfure d'hydrogène ».

En 1900, LOBRY de BRUYN (20) étudiant « l'état physique de substances insolubles dans l'eau et formées dans un milieu de gélatine » a essayé de stabiliser des solutions colloïdales de soufre obtenues par la méthode d'ENGEL (19).

En acidulant une solution de thiosulfate, la formation visible du soufre n'est pas instantanée, mais demande plusieurs secondes.

Si l'on opère dans un milieu gélatiné, le temps après lequel le soufre devient visible est notablement prolongé. Aussi, LOBRY de BRUYN prépara-t-il du soufre colloïdal en mélangeant des solutions équimoléculaires (1/2 N environ) de thiosulfate de sodium et d'acide chlorhydrique en présence d'une solution de gélatine à 20 %. L'auteur reconnaît néanmoins que le produit obtenu est peu stable et se décompose après un quart d'heure.

C. FLEIG, en 1908 (9) indique comme moyen de préparation du soufre colloïdal pour injections :

1°. — La précipitation d'un polysulfure par l'acide chlorhydrique en milieu aqueux.

2°. — La précipitation par l'acide chlorhydrique d'un polysulfure ou d'un thiosulfate en milieu gélatiné, sucré ou glycéринé ».

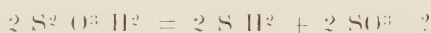
Voici quelques détails :

« On ajoute à de la glycérine concentrée, ou peu diluée une petite quantité d'une solution saturée de thiosulfate de sodium

(à froid, car à chaud il se produit des réactions complexes, le thiosulfate étant décomposé avec production d'une forte odeur sulfurée et mise en évidence d'une coloration d'abord bleue, devenant rapidement jaune verdâtre et finalement brun rouge ou noirâtre).

On verse dans la solution obtenue de l'acide chlorhydrique en liqueur glycérinée en quantité correspondante à la réaction. Après agitation, on voit apparaître, au bout de quelques instants, un louche de teinte blentée qui s'accroît progressivement et finalement le liquide contient du soufre très divisé ».

La même année, RAFFO (21) prépara du soufre colloïdal en faisant tomber goutte à goutte une solution concentrée de thiosulfate de sodium dans de l'acide sulfurique de poids spécifique: 1.84 et refroidi. L'acide thiosulfurique serait ainsi produit et décomposé suivant les formules :



Cette méthode dérive de celle d'ENGEL (19) ; l'acide chlorhydrique employé dans cette dernière étant remplacé par de l'acide sulfurique ; elle est un exemple d'utilisation de la méthode générale de condensation par précipitation chimique.

Voici les détails de la manipulation (22) :

« On dissout, d'une part, 50 gr. de thiosulfate de sodium dans 30 cm³ d'eau. On pèse, d'autre part, 70 gr. d'acide sulfurique (d = 1.84) dans un bécquer que l'on refroidit par de la glace. On laisse tomber goutte à goutte la solution de thiosulfate de sodium dans de l'acide sulfurique au moyen d'un tube à brome, en remuant constamment. Il se produit une masse épaisse jaunâtre. On ajoute encore 20 à 50 cm³ d'eau et l'on chauffe pendant 10 à 15 minutes au bain-marie pour chasser l'anhydride sulfureux formé, en prenant soin de ne pas dépasser 80°. On obtient ainsi un lait de soufre très concentré, qui contient des quantités notables de sulfate de sodium et d'acide sulfurique provenant, tant de la décomposition de l'acide thiosulfurique que de l'excès d'acide ajouté. La solution se clarifie en chauffant et se trouble par refroidissement. Les solutions étendues contenant des sulfates se conservent longtemps sans altération notable. La purification par dialyse n'est possible qu'entre certaines limites, car une

certaine concentration en sulfate est nécessaire pour la stabilisation de la solution colloïdale ».

Cette nécessité de la présence de l'acide sulfurique et du sulfate de sodium, dans les solutions colloïdales de soufre, RAFFO et ROSSI (23), l'étudièrent en 1912 et observèrent que ces corps favorisaient la stabilisation de la pseudo-solution de soufre ; en particulier la précipitation par les électrolytes exigeait des quantités de sels d'autant plus grandes que l'acide sulfurique et le sulfate de sodium étaient en plus grande quantité dans la liqueur ; les proportions les plus favorables étant de 6,4 à 7 % d'acide sulfurique et de 3,7 à 3,9 % de sulfate de sodium. Les auteurs pensent que ces corps doivent être intimement associés à la substance colloïdale. Les mesures de conductibilité semblent conduire à la même conclusion, mais cependant sans une netteté absolue.

En 1913, LUMIERE et SEYEWETZ (24) préconisent l'emploi du soufre colloïdal pour le virage des images photographiques. Ces auteurs produisent le soufre colloïdal « naissant » en mélangeant du thiosulfate de sodium avec un colloïde (albumine, colle forte, dextrine, gomme arabique) et en ajoutant un acide à ce mélange. Les meilleures proportions sont, d'après eux, les suivantes :

O H ²	1.400 cm ³
S ² O ³ Na ²	122 grs.
Solution dextrine à 50 %	250 cm ³

On ajoute à cette solution, au moment de l'utiliser, 50 cm³ d'acide chlorhydrique.

RAFFO et ROSSI, en 1914 (25) étudièrent la coagulation du soufre colloïdal par des sels divers où intervenaient les ions :

Cl⁻, Br⁻, I⁻, NO³⁻, SO⁴⁻, K⁺ et Na⁺ et l'autre part Mg⁺⁺, Zn⁺⁺, Al⁺⁺ et Cr⁺⁺.

Les auteurs concluent que « si l'on ajoute, à une solution colloïdale de soufre non dialysée et contenant beaucoup d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, un cristalloïde susceptible de coaguler le soufre, on trouble énormément l'équilibre électrique du système en favorisant un passage ultérieur des charges électriques des cristalloïdes présents au soufre en suspension.

Les charges cédées par le soufre dans son passage de l'état de sol à celui de coagulum sont équivalentes à celles que prend le soufre aux dépens du cristalloïde coagulateur. Si l'on ajoute,

à une solution colloïdale de soufre, un cristalloïde coagulateur, celui-ci cède au soufre colloïdal des charges électriques et favorise en même temps le passage des charges des cristalloïdes $\text{SO}_4 \text{H}^2$ et $\text{SO}_4 \text{Na}^2$ au soufre lui-même ».

En 1922, G. ROSSI (26) signala que si l'on élimine par dialyse les électrolytes, dont la présence paraît indispensable à la stabilité du colloïde, celui-ci précipite et ne reprend plus son état particulier quand on les ajoute après précipitation.

Le même auteur, en 1924 (27), continuant l'étude du pouvoir stabilisateur de l'acide sulfurique et du sulfate de sodium sur les solutions colloïdales de soufre, a étudié l'adsorption des cristalloïdes provoquant la floculation, en particulier le permanganate de potassium. L'adsorption est plus forte avec les solutions obtenues après dialyse, qu'avec celles qui contiennent des stabilisateurs. Il en conclut que « ces derniers, se fixant sur les micelles, occupent avec leurs ions un certain nombre de valences secondaires, ne laissant disponible qu'une partie de celles-ci, pour fixer le cristalloïde floculateur ».

En 1927, G. ROSSI et A. MARESCOTTI (28), après avoir résumé les résultats de BOUTARIC et PERREAU qui étudièrent des suspensions de résine-mastic, gomme-gutte et sulfure d'arsenic, examinèrent l'action exercée sur les solutions colloïdales de soufre par les électrolytes ajoutés en quantité inférieure à celle qui provoque la coagulation.

Les sols de soufre étaient obtenus par action de l'acide sulfurique sur le thiosulfate de sodium ; les électrolytes $\text{IK} - \text{ClK} - \text{NO}_3 \text{K} - \text{BrK} - \text{SO}_4 \text{K}^2 - \text{I Na} - \text{NO}_3 \text{Na} - \text{Cl Na} - \text{Br Na} -$ et $\text{SO}_4 \text{Na}^2$ étudiés à des proportions variables. Dans certains cas, l'action de l'électrolyte peut s'inverser. Le colloïde est stabilisé dans une certaine concentration alors qu'il est rendu instable pour une autre concentration. « Les phénomènes sont donc très compliqués, concluent les auteurs, et ne peuvent être expliqués qu'après avoir étudié les complexes d'adsorption qui, en se formant, augmentent ou diminuent, suivant les cas, la charge des particelles ».

La même année, G. ROSSI (29) étudia la propriété qu'ont les solutions colloïdales de soufre d'être coagulées par la chaleur d'autant plus facilement qu'elles contiennent moins d'électrolytes stabilisateurs tels que $\text{SO}_4 \text{Na}^2$ et $\text{SO}_4 \text{H}^2$.

Cette propriété, dit l'auteur, provient de ce que l'adsorption des ions de ces électrolytes par les particules de soufre diminue quand la température augmente. Les expériences faites sur des

solutions identiques comme électrolytes, mais contenant ou non du soufre colloïdal, par la mesure de leur conductibilité électrique, mettent en évidence le fait de la diminution de l'adsorption avec l'élévation de la température jusqu'à une certaine température à partir de laquelle on commence à observer la coagulation visible à l'œil nu. Aux températures plus élevées, différentes observations de l'auteur restent sans explications.

3°. — Préparations diverses du soufre colloïdal

En 1876, LIEBERMANN (30), a signalé que le soufre se dissout en quantité assez grande dans l'acide acétique concentré à chaud et aussi, bien qu'en quantité plus petite, dans l'acide dilué. En ajoutant de l'eau, il donne une suspension laiteuse de soufre.

Louis BORY (31), en 1908, indique un procédé de préparation du soufre colloïdal, pouvant être utilisé pour injections hypodermiques.

« On projette dans de la glycérine maintenue à l'ébullition depuis deux ou trois minutes, du soufre précipité officinal, dans la proportion de 5 à 10 grammes pour 150 grammes de glycérine ; on prolonge l'ébullition en agitant constamment jusqu'à ce que la liqueur ait pris une coloration jaune verdâtre. On filtre le produit bouillant et le filtrat est versé dans deux fois son volume d'eau distillée. On filtre finalement la solution après refroidissement ».

On obtiendrait ainsi un mélange colloïdal stérile et injectable ; si l'eau distillée est additionnée de chlorure de sodium en proportion suffisante, l'injection sous-cutanée est peu, ou pas douloureuse. Selon l'auteur, la solution glycérinée ainsi préparée contiendrait 197 milligrammes de soufre par litre, dont 160 milligrammes de soufre colloïdal et 37 milligrammes de soufre dissout.

C. FLEIG (32), reprenant, la même année, l'étude du soufre colloïdal de L. BORY, conclut que « le soufre colloïdal est en quantité minime, par rapport aux composés organiques sulfurés qui prennent naissance dans la préparation ; qu'il est instable et ne résulte que de la scission d'une chaîne polysulfurée allylique ».

Nous devons noter aussi l'étude faite par MM. DELEHAYE et PITIOT (33) sur l'emploi thérapeutique d'une solution huileuse pure et titrée de soufre bien que ces auteurs n'en donnent pas la préparation,

HIMMELBAUER, en 1909, (3) signale le mode de formation de soufre colloïdal suivant :

Si l'on introduit, dans une solution de polysulfure d'ammonium ou dans une simple solution d'acide sulfhydrique, des morceaux de gélatine ou de gelose, ils prennent une teinte peu à peu vert olive, par suite de la formation de soufre colloïdal, puis deviennent opalescents et finalement blancs. Si l'on a employé une solution de polysulfure d'ammonium, après quelques jours la solution ne renfermerait plus que l'ammoniaque. Selon l'auteur, la décomposition du polysulfure ou de l'acide sulfhydrique et, par suite, la formation du soufre colloïdal paraît être activée catalytiquement en raison de l'augmentation des surfaces, lorsqu'on ajoute de la gélatine ou de la gelose.

En 1910, P. V. WEIMARN et J. B. KAGANE (35) obtiennent une solution solide de soufre colloïdal transparente et opalescente en refroidissant par l'air liquide une solution saturée de soufre dans l'alcool éthylique..

À la même époque, P. V. WEIMARN et B. V. MAL'NCHEFF (36), signalent un nouveau procédé d'obtention du soufre colloïdal ; on part d'une solution saturée de soufre dans l'alcool et on verse en agitant fortement 5 à 25 cm³ dans un litre d'eau froide. Le soufre se précipite et passe à l'état colloïdal.

MEYER, en 1913, (37) obtient directement une solution colloïdale de soufre en dissolvant ce corps dans une solution concentrée d'hydrazine que l'on diluait ensuite.

La solution colloïdale de soufre, ainsi préparée, serait très stable.

VON WEIMARN (38), à la même époque, signale le mode suivant d'obtention des suspensions de soufre dans la glycérine ou l'érythrite et dans leur mélange :

On refroidit à de très basses températures (vers - 80°) des solutions de soufre dans les dissolvants indiqués.

Si l'on verse dans l'eau froide les solutions obtenues, il se produit une précipitation donnant naissance à des solutions colloïdales qui sont ou parfaitement transparentes et incolores ou bien, plus ou moins opalescentes ; la stabilité de ces pseudo-solutions est assez grande.

En 1923, S. UTZINO (39) indique une méthode de préparation du soufre colloïdal qui consiste à pulvériser ce métalloïde avec un corps soluble (dans ses expériences le sucre) et à dissoudre la poudre fine dans l'eau. Il a pu obtenir ainsi des sols de soufre contenant de 2 à 394 mgrs de soufre au litre.

En 1926, A. GLUTBIER (40) prépare des solutions colloïdales de soufre en condensant des vapeurs de ce corps dans l'eau distillée pure. Après filtration, il obtient des solutions colloïdales assez différentes de celles préparées par les autres méthodes. On n'y décèle que difficilement l'acide sulfhydrique ; le chlorure de Baryum donne, pour chaque essai, un trouble blanc insoluble dans l'acide chlorhydrique. Les acides thioniques y sont décélés par leurs réactions spéciales. Les propriétés physico-chimiques de ces solutions sont sensiblement les mêmes que celles des solutions préparées par dispersion.

Un an plus tard, en 1927, S. ROGINSKI et A. SHALNIKOV (41) signalent un nouveau mode de préparation des solutions colloïdales entre autres de soufre, basé sur l'évaporation des matières premières dans le vide, sur le mélange des vapeurs ainsi obtenues, et sur la concentration de ces vapeurs sur une paroi refroidie par l'air liquide.

D'après les auteurs, la stabilité des hydrosols de soufre ainsi obtenus ne dépasse pas quelques minutes.

La même année, W. W. TAYLOR (42), en examinant les applications pharmaceutiques des colloïdes, passe en revue différentes préparations du soufre colloïdal : action de l'acide chlorhydrique sur les polysulfures, pulvérisation du soufre avec un corps soluble, le sucre, et dissolution de la poudre fine dans l'eau. Il résume ensuite l'influence des électrolytes sur les sols de soufre, les essais de stabilisation de ses pseudo-solutions pour terminer par un aperçu des effets contraires obtenus en thérapeutique par les solutions colloïdales de soufre.

En 1928, E. IWASE (43), étudiant l'influence des mercaptans sur la stabilité des solutions de soufre colloïdal, prépare des sols de soufre ayant une concentration de 1,25 millimol 0/00 en mélangeant des solutions à 0,4 % de Soufre dans l'alcool avec des solutions aqueuses de mercaptans ayant des concentrations différentes.

Tel est, dans ses grandes lignes, l'historique du soufre colloïdal, obtenu par voie chimique. Nous terminerons cette première partie de notre ouvrage, en exposant les rares essais faits pour obtenir le soufre colloïdal par voie électrique.

DEUXIEME PARTIE

METHODES ELECTRIQUES DE PREPARATION DU SOUFRE COLLOIDAL

E. MULLER et R. NOVAKOWSKI en 1905 (44) ont observé que, si l'on plonge dans l'eau distillée un fil de platine enduit de soufre fondu formant la cathode d'une source de courant continu de 220 volts et si l'on prend comme anode un autre fil de platine, il se fait dans l'eau, sous l'action du courant, une solution colloïdale de soufre.

Le soufre, dans ces conditions, donne des suspensions blanc laiteuses peu stables et beaucoup moins riches en grains amicroniques que ne l'est le soufre colloïdal chimique. Ces pseudo-solutions possèdent en outre une forte odeur d'acide sulfhydrique.

MUKHOPADHAYAYA en 1915 (45) a préparé des suspensions de soufre en faisant jaillir un arc entre deux charbons plongeant dans l'eau et entre lesquels on maintenait un petit cube de soufre en canon.



CHAPITRE 1

PREPARATION DE LA SOLUTION COLLOIDALE DE SOUFRE A PARTIR DE L'ACIDE SULFHYDRIQUE ET DE L'ACIDE SULFUREUX

Nos recherches ayant pour objet la préparation d'une solution stable et aussi pure que possible de soufre colloïdal, nous avons laissé de côté la préparation de celui-ci par la méthode de RAFFO et ROSSI, basée sur l'action de l'acide sulfurique sur le thiosulfate de sodium. Cette méthode fournit, en effet, suivant les auteurs, des solutions colloïdales de soufre contenant toujours des proportions assez élevées d'acide sulfurique et de sulfate neutre de sodium. Ces composés, dont l'élimination est extrêmement difficile et préjudiciable à la stabilité des solutions colloïdales de soufre, nous auraient ultérieurement gêne et c'est pourquoi nous avons mis en œuvre un procédé ne présentant pas de telles caractéristiques.

Nous avons repris l'étude de la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux. Ce procédé, dont nous avons retracé l'histoire, a été utilisé par MAILLARD en 1911 (10) pour préparer du soufre colloïdal. Cet auteur envoyait un courant d'acide sulfhydrique dans une solution riche en acide sulfureux et terminait son opération en présence d'un excès d'acide sulfhydrique. Le colloïde était donc produit en présence de concentrations élevées en l'une ou l'autre des substances intervenant dans sa production.

Nous avons pensé qu'il serait avantageux de réaliser l'union des deux corps en réaction en quantités strictement conformes à l'équation qui leur correspond.

D'autre part, MAILLARD a purifié son produit par dialyse prolongée et pendant ce temps le soufre s'oxyde partiellement en acide sulfureux. Nous avons donc recherché une méthode permettant une purification rapide et très poussée et pouvant être réalisée à l'abri de l'air.

Notre étude sur la préparation du soufre colloïdal a donc dû comporter, sur ces données, la fixation exacte de l'équation de la réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux, la détermination d'un mode opératoire précis basé sur la conclusion ainsi acquise, puis la recherche d'un procédé efficace et simple de purification.

1°. — Recherche du mode de réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux. — Proportions réagissantes

Nous nous sommes tout d'abord efforcé de déterminer les proportions dans lesquelles réagissaient, l'un sur l'autre, l'acide sulfhydrique et l'acide sulfureux. Des documents bibliographiques que nous avons cités, il résulte en effet que cette question n'a pas été complètement précisée.

Deux théories s'opposaient à ce sujet lorsque nous avons commencé notre travail. Les uns pensaient que les deux composés réagissaient l'un sur l'autre selon l'équation :



D'autres, par contre, avaient été conduits à écrire une réaction toute différente, mettant en évidence la formation à côté de soufre colloïdal d'acide pentathionique :



Pour vérifier laquelle des deux hypothèses est exacte, nous avons préparé des solutions aqueuses des deux gaz par simple passage dans de l'eau distillée bouillie et refroidie.

Les solutions ont été titrées au moyen d'une liqueur d'iode par application des réaction classiques suivantes :

1° Pour l'acide sulfureux :



2° Pour l'acide sulfhydrique :



Nous nous sommes placé dans des conditions correspondant à l'équation (n° 1) en préparant des solutions sensiblement équivalentes et titrant 1 gr. 680 d'acide sulfureux 0/00 et 1 gr. 768 d'acide sulfhydrique 0/00.

Suivant la première hypothèse, 1 gr. 60 d'acide sulfureux correspondrait à 1 gr. 70 d'acide sulfhydrique.

Nous avons établi une série de neuf tubes contenant progressivement 1.2.3.4.5.6.7.8.9. cc³ de solution aqueuse d'acide sulfhydrique et 9.8.7.6.5.4.3.2.1. cc³ de solution aqueuse d'acide sulfureux

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau n° 1, les observations ayant porté sur une durée d'une heure.

Après une journée de repos, la plupart des solutions ont nettement déposé. Seuls, les tubes 6 et 7 renfermaient des liqueurs colloïdales paraissant stables.

TABLEAU N° 1

ACTION de l'ACIDE SULFUREUX
sur l'ACIDE SULFHYDRIQUE d'après l'EQUATION :



Tubes	Solution S O ²	Solution S H ²	Au moment du mélange	Observations après contact prolongé
1	1 cc ³	9 cc ³	Trouble immédiat	Trouble s'accroissant len- tement. Teinte blanchâtre, grains visibles. (S coagulé).
2	2 cc ³	8 cc ³	» »	Trouble s'accroissant len- tement. Teinte blanchâtre, grains visibles. (S coagulé).
3	3 cc ³	7 cc ³	» »	Trouble s'accroissant plus rapidement. Une légè- re coloration jaune ap- paraît. Le trouble est plus uniforme.
4	4 cc ³	6 cc ³	» »	Trouble s'accroissant ra- pidement. La teinte jau- ne est encore plus ac- croissée.
5	5 cc ³	5 cc ³	» »	Trouble augmentant rapide- ment. Teinte blanc jaunâtre. Léger reflet jaune verdâtre.
6	6 cc ³	4 cc ³	» »	Trouble augmentant ra- pidement. Teinte blanc jaunâtre intense avec re- flet jaune verdâtre.
7	7 cc ³	3 cc ³	» »	Trouble augmentant ra- pidement. Même inten- sité de la coloration qu'en 6, reflet très net.
8	8 cc ³	2 cc ³	» »	Trouble augmentant moins rapidement. La teinte jaunâtre diminue.
9	9 cc ³	1 cc ³	» »	Trouble s'accroissant len- tement. Teinte blanchâ- tre, louche peu unifor- me.

Nous avons noté les caractères suivants :

Du tube 1 au tube 5 inclus : excès très net d'acide sulfhydrique.

Tube : 6 : Traces d'acide sulfhydrique.

Tube : 7 : Traces d'acide sulfureux.

Tubes 8 et 9 : Excès très net d'acide sulfureux.

La présence de l'acide sulfhydrique a été décelée à l'aide d'un papier à l'acétate de plomb ; pour mettre en évidence celle de l'anhydride sulfureux, une goutte d'eau a été déposée à l'extrémité d'une mince baguette de verre enfoncée dans le bouchon obturant le tube d'expérience. On a laissé la goutte d'eau en contact avec l'atmosphère du tube pendant plusieurs heures. La recueillant alors avec précaution, on a fait agir sur elle de l'eau iodée, puis du chlorure de baryum. L'apparition d'un louche indiquait la présence de sulfate de baryum, c'est-à-dire, dans les liqueurs primitives d'acide sulfureux.

Les résultats, se rapprochant le plus d'une neutralisation réciproque des deux gaz, ont donc été obtenus dans les tubes 6 et 7 et ce point étant acquis, il nous restait, pour préciser le phénomène, à opérer de nouveau de la même manière sur les liqueurs diluées au dixième, utilisées entre les proportions extrêmes correspondant aux tubes 6 et 7 de la première expérience. Les tubes étaient numérotés 6¹ à 6⁹. Les solutions mélangées ont été laissées au repos pendant 5 jours.

Après l'expérience, les six premiers tubes contenaient encore des traces d'acide sulfhydrique libre, les deux derniers d'anhydride sulfureux, seul le tube 6⁷ était inodore.

Or, nous avons placé dans ce tube :

6 cc³ 7 de solution d'acide sulfureux soit 0 gr. 0112 d'acide sulfureux ;

3 cc³ 3 de solution d'acide sulfhydrique soit 0 g. 0058 d'acide sulfhydrique.

Ce résultat montre, évidemment, que l'équation de réaction (n° 1) n'est pas exacte et ne doit pas être retenue ; car, dans cette hypothèse, et étant donné notre mode de numérotage, c'était dans le tube 5 que la neutralisation réciproque exacte aurait dû être observée.

Il nous restait à rechercher si la formule (n° 2), qui fait apparaître la formation d'acide pentathionique, correspondait mieux que la précédente à la réalité.

On peut déjà remarquer que les concentrations réalisées dans le tube 6⁷ correspondent d'assez près à une équation dans

laquelle réagiraient les unes sur les autres des quantités des deux gaz correspondantes à des volumes égaux de ces gaz. Ce qui est en accord avec le premier terme de l'équation (n° 2) :



dans lequel 3 gr. 20 d'acide sulfureux réagissent sur 1 gr. 70 d'acide sulfhydrique.

Rapport théorique :

$$\frac{\text{S O}_2}{\text{S H}_2} = \frac{3 \text{ gr. } 20}{1 \text{ gr. } 70} = 188$$

Rapport trouvé dans le tube 67 :

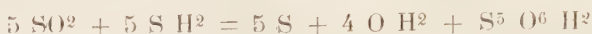
$$\frac{\text{S O}_2}{\text{S H}_2} = \frac{0 \text{ gr. } 0112}{0 \text{ gr. } 0058} = 189$$

En vue d'apporter une confirmation à notre premier résultat, nous avons préparé une nouvelle solution d'acide sulfureux (3 gr. 23 d'acide sulfureux 0/00) et une nouvelle solution aqueuse d'acide sulfhydrique (1 gr. 76 d'acide sulfhydrique 0/00). Les proportions des deux constituants dans des volumes égaux des deux liqueurs sont ainsi sensiblement celles que nous venons d'indiquer pour l'équation (n° 2).

Une série de dix tubes correspondant au mélange des deux solutions en proportions variables a été établie et les résultats obtenus, après une nuit de repos, furent consignés dans le tableau n° 2.

TABLEAU N° 2

**ACTION DE L'ACIDE SULFUREUX
SUR L'ACIDE SULFHYDRIQUE D'APRES L'EQUATION :**



Tube 1	Trouble blanchâtre assez abondant avec dépôt blanc jaunâtre granuleux ; partie supérieure du tube éclaircie — odeur très nette d'acide sulfhydrique.
Tube 2	Trouble blanchâtre s'accroissant — même dépôt — odeur très nette d'acide sulfhydrique.
Tube 3	Trouble blanchâtre très abondant — dépôt granuleux jaune — odeur nette d'acide sulfhydrique.
Tube 4	Trouble blanc jaunâtre intense avec léger dépôt — odeur très faible d'acide sulfhydrique.
Tube 5	Trouble blanc jaunâtre intense — Solution stable sans dépôt — l'odeur d'acide sulfureux qui avait tendance à se maintenir au début de la réaction a complètement disparu.
Tube 6	Trouble blanc jaunâtre bien moins intense — léger dépôt — odeur faible d'acide sulfureux.
Tube 7	Trouble blanc très légèrement jaunâtre avec dépôt — odeur nette d'acide sulfureux.
Tube 8	Trouble blanchâtre — léger dépôt — odeur d'acide sulfureux.
Tube 9	Trouble blanchâtre peu intense avec léger dépôt — forte odeur d'acide sulfureux.

Après deux jours, les contenus des tubes 1. 2. 3. 7. 8. et 9 avaient laissé déposer une grande quantité de soufre ; le tube 4 renfermait un très léger excès d'acide sulfhydrique ; le tube 6 présentait une odeur nette d'anhydride sulfureux ; seul le tube 5 avait perdu sensiblement toute odeur de l'un ou de l'autre.

Après sept jours de repos, le contenu du tube 5 se montrait seul stable et cette expérience, venant à l'appui de la précédente, a permis d'admettre la formule (n° 2) comme régissant le mode de réaction de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique en présence d'un grand excès d'eau.

Après ces résultats, la préparation du soufre colloïdal paraît très facile si l'on a soin de mélanger les substances réagissantes de telle manière que la réaction soit aussi complète que possible.

II. — Application à la préparation de grandes quantités de soufre colloïdal

Disposant des principes ainsi mis en évidence, nous avons entrepris la préparation du soufre colloïdal en quantité importante. A cet effet, nous avons utilisé, pour produire la réaction principale, un grand flacon de deux litres muni d'un bouchon à trois trous livrant passage, pour deux d'entre eux, à des tubes adducteurs plongeant au fond du récipient ; pour le troisième, à un tube adducteur permettant la communication avec l'atmosphère par l'intermédiaire de deux flacons de garde, l'un vide, l'autre contenant de la soude.

Par l'un des deux tubes adducteurs arrivait un courant d'acide sulfhydrique, par l'autre un courant d'anhydride sulfureux. Ces gaz étaient préalablement lavés à l'eau.

On disposait dans le vase à réaction environ 1.900 cc. d'eau distillée bouillie et les gaz étaient envoyés en même temps à des vitesses égales, mesurées par la numération des bulles passant dans les flacons laveurs, les tubes barboteurs ayant le même diamètre (8^m/₁₀) et les hauteurs des liquides étant égales. Le débit de chacun des gaz était maintenu au voisinage de 15 cc³ à la minute.

On a constaté que, dans ces conditions, la réaction de l'acide sulfureux sur l'acide sulfhydrique en milieu aqueux s'accompagnait d'un dégagement de chaleur appréciable. Pour éviter un échauffement du liquide, le flacon de réaction était refroidi extérieurement par un courant d'eau. Enfin, on avait soin de l'agiter

fréquemment de manière que son contenu restât aussi homogène que possible.

III. — Marche de la réaction.

Dès l'arrivée des deux gaz dans le flacon, un nuage jaune apparaît dans le liquide par la mise en liberté immédiate du soufre ; le trouble augmente rapidement d'intensité et la solution devient laiteuse au point qu'on ne distingue plus, après quelques instants, l'extrémité des tubes adducteurs.

Les deux gaz arrivant régulièrement, le liquide s'enrichit de plus en plus en soufre colloïdal, mais se charge également d'acide pentathionique dont la concentration peut atteindre un degré tel que le soufre se trouve précipité en flocons se rassemblant au fond du vase et présentant une couleur jaune accentuée.

En même temps, des pellicules de soufre, semblables à des membranes de caoutchouc, se forment sur les parois du flacon et l'extrémité des tubes de verre ; il faut alors agiter souvent la solution pour empêcher l'obstruction.

Le dépôt de soufre augmentant de plus en plus, le niveau du liquide dans le flacon s'élève progressivement.

Dans nos essais, la réaction a été poursuivie en moyenne pendant trois jours. On laisse reposer la solution obtenue et l'on sépare, par décantation, le dépôt boueux et jaune de soufre colloïdal du liquide qui le surmonte.

Ce liquide séparé est limpide, légèrement opalescent après décantation. Il se trouble lentement et il précipite abondamment par les électrolytes. Il contient en effet, comme l'avait déclaré MAILLARD (10), du soufre à l'état colloïdal.

Vérifiant les dires de SOBRERO et SELMI (3), nous avons ainsi obtenu un liquide marquant 17°6 à l'aéromètre BAUME qui se prenait en masse par addition de chlorure de sodium.

Quant au soufre recueilli, il se présentait, d'après ce que nous venons de dire, en deux portions distinctes, l'une précipitée spontanément au sein de la liqueur acide, l'autre qui s'y trouvait en suspension et qui en a été séparée seulement par addition de chlorure de sodium. Ces deux produits paraissent identiques. Mis en contact d'eau distillée, ils entrent immédiatement en solution colloïdale. Les liquides ainsi préparés ont des caractères comparables, mais la présence d'acide pentathio-

nique les rend très acides, aussi doit-on procéder à une opération de purification, après avoir éliminé par filtration les petites pellicules de soufre coagulé.

IV. — Purification de la solution colloïdale de soufre.

Cette purification peut être effectuée par dialyse jusqu'à disparition de l'acidité, mais l'obtention d'un tel résultat demande beaucoup de temps.

Nous avons cherché un procédé plus rapide et permettant de réaliser une purification très avancée.

Nous avons d'abord pensé obtenir de bons résultats en précipitant le soufre de sa solution primitive par du chlorure de sodium, laissant déposer et décantant. Le titre en chlorure de sodium était de 5 %. Nous remettons en pseudo-solution dans l'eau distillée, précipitions de nouveau et poursuivions ces opérations alternatives jusqu'à ce que le soufre fut absolument neutre.

L'inconvénient de la technique précédente réside dans le fait que les précipités de soufre, recueillis par décantation à la fin de l'opération, étaient souillés par des proportions importantes de chlorure de sodium. C'est donc pour remédier à ce nouvel inconvénient que nous avons modifié le procédé, dont nous venons d'indiquer le principe, en recueillant, sur un filtre Buchner, le soufre préalablement précipité à l'aide du chlorure de sodium. Il était alors lavé sur le filtre par des solutions de moins en moins riches en chlorure de sodium et ce traitement était poursuivi jusqu'à ce que les eaux de lavage ne fussent plus acides.

Il est indispensable de terminer le lavage avec une solution titrant au moins 0,5 % de chlorure de sodium de manière à éviter l'entraînement du soufre colloïdal qui se ferait d'autant plus facilement que la liqueur serait plus diluée en-dessous de ce titre.

Ce procédé présente sur le premier l'avantage de permettre un essorage plus poussé du précipité sur le filtre Buchner et, par conséquent, d'obtenir un soufre pâteux, colloïdal et relativement très pauvre en chlorure de sodium.

Le soufre colloïdal ainsi obtenu est nettement jaune ; ses pseudo-solutions ont une teinte blanchâtre d'un jaune beaucoup moins accentué.

Il doit être conservé humide ; après dessiccation, il perd toutes ses propriétés et l'eau est sans influence sur lui.

Ses pseudo-solutions conservées dans des flacons complète-

ment remplis et fermés par des bouchons de liège paraffinés ne subissent pas d'altération sensible pendant plusieurs mois.

Nous possédons même des échantillons dont la réaction est absolument neutre après deux ans de repos.

CHAPITRE II

ANALYSE DU SOUFRE COLLOÏDAL

I. — Dosage de l'eau

Nous savons que le soufre colloïdal ne peut être conservé que s'il est humide. Il est important de se rendre compte de la quantité d'eau qu'il retient après purification, cette eau suffisant à le maintenir dans son état stable.

Nous avons fait trois analyses successives. Dans la première, l'eau a été dosée par évaporation dans le vide sulfurique (72 cm. Hg) à l'aide d'une trompe à eau ; dans la seconde, par évaporation à une température de 50-55° ; dans la troisième, à une température de 100-110°.

a) Evaporation dans le vide sulfurique (Trompe à eau 72 cm Hg)

Prise d'Essai : 1 g. 294

Temps d'évaporation	Poids du soufre
1 heure	1 g. 162
2 heures	1 g. 139
6 heures	1 g. 044
12 heures	0 g. 915
24 heures	0 g. 837
36 heures	0 g. 800 (poids constant)

Perte de poids : 0 g. 485

Ce qui correspond à une teneur en eau pour cent de 37.4.

b) **Evaporation à la température de 50-55° (étuve)**

Prise d'essai : 1 g. 793

Temps d'évaporation	Poids du soufre
1 heure	1 g. 705
2 heures	1 g. 627
6 heures	1 g. 469
12 heures	1 g. 306
24 heures	1 g. 124 (poids constant)

Perte de poids : 0 g. 669

Ce qui correspond à une teneur en eau pour cent de 37.3.

c) **Evaporation à la température de 100-110° (étuve)**

Prise d'Essai : 2 g. 319

Temps d'évaporation	Poids du soufre
Une heure	2 g. 193
2 heures	1 g. 817
6 heures	1 g. 602
12 heures	1 g. 451 (poids constant)

Perte de poids : 0 g. 868

Ce qui correspond à une teneur en eau pour cent de 37.4.

II. — Dosage du soufre

Nous avons utilisé pour doser le soufre dans les solutions colloïdales, que nous avons étudiées, une méthode gravimétrique basée sur sa transformation en acide sulfurique par action de l'eau bromée ou de l'acide nitrique fumant et la pesée du sulfate de baryum.

L'action de l'eau bromée a été préconisée par MAILLARD (10) qui indiquait le mode opératoire suivant :

« On place dans un flacon approprié (fiOLE d'Erlenmeyer à

large ouverture) un excès d'eau bromée (50 à 100 cc³) en rapport avec la concentration probable du soufre et le volume de la prise d'essai. On y fait tomber goutte à goutte la solution colloïdale prélevée à l'aide d'une pipette graduée en ayant soin d'imprimer au flacon une agitation continue pour que chaque goutte arrivant dans le liquide soit instantanément dispersée dans la masse. Si l'on omettait cette précaution, l'action coagulante du brome transformerait chaque goutte en une petite masse de soufre précipité ordinaire qui ne serait plus attaqué ensuite qu'avec lenteur. Si l'on réussit, au contraire, à disperser instantanément le soufre au sein de l'eau de brome, aucune agglomération n'est plus à craindre et le mélange d'abord trouble redevient bien vite limpide à mesure que le soufre disparaît par oxydation.

Il faut toujours que le liquide reste notablement coloré en jaune et l'on ajoute à cet effet, si cela est nécessaire, quelques gouttes d'eau bromée. Lorsque le liquide est redevenu limpide, on le porte sur un bain-marie ce qui, tout en chassant l'excès de brome, amène la solution à la température voulue pour une bonne précipitation par le chlorure de baryum. On recueille et on pèse comme à l'ordinaire le sulfate de baryum formé ».

Si la concentration en soufre de la solution est élevée, il est bon de diluer la prise d'essai dans un peu d'eau distillée avant de faire agir l'eau de brome. A défaut de cette précaution, en versant directement dans le réactif la solution colloïdale de soufre contenue dans la pipette graduée, l'action oxydante et brutale des vapeurs de brome peut précipiter le soufre à la naissance de la pipette et obstruer cette dernière.

On obtient de même la transformation du soufre colloïdal en acide sulfurique par l'action de l'acide nitrique fumant monohydraté à 48° B qui se fait au bain-marie. Dans ce but, on verse la prise d'essai renfermant le soufre dans une capsule de porcelaine placée sur le bain-marie, on évapore et on ajoute de l'acide nitrique jusqu'à disparition complète du soufre. On laisse refroidir, on étend d'eau distillée à parties égales et on fait agir à l'ébullition une solution saturée de nitrate de baryum.

Le poids de sulfate de baryum trouvé, multiplié par le rapport $\frac{32}{233}$ ou 0,137, donne la quantité de soufre colloïdal contenue dans la prise d'essai.

On obtient par les deux méthodes précédentes des résultats excellents et toujours très comparables. Voici, par exemple, les

chiffres correspondant à des séries de dosages effectués comparativement sur des solutions déterminées :

Nos	Soufre % de solution	
	Méthode à l'eau Bromée	Méthode à l'Acide Nitrique
1	2 g. 098	2 g. 097
2	1 g. 217	1 g. 214
3	1 g. 128	1 g. 130
4	0 g. 949	0 g. 951
5	0 g. 429	0 g. 427
6	0 g. 123	0 g. 125

Nous avons pensé, d'autre part, pouvoir doser le soufre par précipitation à l'aide du chlorure de potassium qui le coagule à l'état de soufre ordinaire non colloïdal. Cette méthode, appliquée avec le plus grand soin, donne des résultats qui, comparés à ceux des procédés précédents, ont présenté des erreurs par excès dans des proportions variant de 5,4 à 11,5 %, dans une série d'essais effectués sur des liqueurs de concentration variable en soufre.

Plus la solution est diluée, plus est faible la différence ainsi que le montrent les chiffres du tableau suivant :

Soufre par précipitation ‰	Soufre à l'état de $\text{SO}_4 \text{ Ba}$ ‰	Différence ‰
3.68	3.30	0.38
2.32	2.09	0.23
1.67	1.52	0.15
0.85	0.79	0.06
0.77	0.73	0.04

L'écart constaté est évidemment dû au fait qu'une certaine quantité de chlorure de potassium est énergiquement retenue par le soufre précipité.

Cette dernière méthode ne pourrait donc servir que pour obtenir des résultats approchés en opérant sur des liquides très dilués ; nous ne l'avons pas utilisée.

III. — Dosage du chlorure de sodium

Le soufre, une fois desséché, est mis en contact au bain-marie bouillant avec une solution N/10 de nitrate d'argent et de l'acide nitrique à 40° monohydraté fumant.

Le chlorure de sodium passe à l'état de chlorure d'argent qui est recueilli par filtration, lavé, séché et pesé.

CHAPITRE III

COMPOSITION DU SOUFRE COLLOÏDAL STABLE

Reprenant nos trois quantités de soufre précédemment desséchées, nous faisons agir sur elles au bain-marie 20 cc³ de liqueur N/10 d'NO³ Ag et de l'acide nitrique fumant monohydraté jusqu'à disparition complète du soufre. On étend à 100 cc³ avec de l'eau distillée. On en prélève 10 cc³ dans lesquels on dose le soufre à l'état de sulfate de Baryum.

Les 90 cc³ restant sont filtrés ; le précipité de chlorure d'argent recueilli est lavé et séché. On pèse et on fait la correction nécessaire pour ramener à 100 cc³.

L'analyse de nos trois échantillons de soufre provenant d'une même préparation nous a donné pour 100 les résultats suivants :

Echantillons	S %	O H ² %	Cl Na %
1	57.1	37.4	5.4
2	57.2	37.3	5.3
3	57.1	37.4	5.3

Le soufre colloïdal obtenu contient donc en moyenne :

Eau	37.4 %
Chlorure de Sodium	5.3 %
Soufre	57.1 %

CHAPITRE IV

INFLUENCE des ELECTROLYTES sur le SOUFRE COLLOIDAL.

Ayant à notre disposition du soufre colloïdal en quantités importantes et disposant de méthodes pour l'étude de ses solutions nous permettant d'opérer dans des conditions bien définies, nous avons étudié l'influence de quelques électrolytes sur la stabilité de ses solutions.

Nous avons pu remarquer ainsi que certains sels, comme le chlorure de sodium, ont la propriété de provoquer la précipitation du soufre qui garde cependant son caractère colloïdal. C'est précisément sur cette propriété, au sujet de laquelle nous avons déjà longuement insisté, que nous avons basé une méthode de purification.

D'autres sels, comme le chlorure de potassium, le chlorure de Baryum ont, par contre, le pouvoir de provoquer la floculation du soufre sous une forme telle que, si on le met de nouveau en présence d'eau, il se comporte comme du soufre ordinaire non colloïdal.

Cet ensemble de faits peut se résumer en disant que les sels de la première catégorie forment des précipités réversibles, c'est-à-dire retournant facilement à l'état colloïdal, ceux de la seconde catégorie donnent, par contre, des précipités irréversibles.

Nous avons étudié ces phénomènes de précipitation par l'examen des propriétés des précipités de soufre obtenu, d'autre part, en utilisant particulièrement l'ultra-microscope comme appareil d'étude directe.

Pour faire ces essais dans des conditions bien définies, il était nécessaire que nous opérions sur des solutions de soufre pur exemptes de toute trace de chlorure de sodium.

A cet effet, nous avons soumis à la dialyse une solution renfermant à l'origine 2 gr. 265 de soufre 0/00 et 0 gr. 045 de chlorure de sodium. La paroi dialysante était en parchemin ; le liquide entourant le dialyseur était renouvelé par un courant d'eau continu ; l'épaisseur du liquide soumis à la dialyse ne dépassait pas 1 cm. Dans ces conditions le chlorure de sodium s'éliminait rapidement et, au bout de deux jours, il avait pratiquement disparu. Au cours de cette élimination, une partie du soufre avait précipité et la concentration dans la solution colloïdale était tombée à 1 gr. 987 0/00.

Une telle solution colloïdale de soufre pratiquement exempte d'électrolyte se montre peu stable et elle abandonne lentement un précipité ; il est donc nécessaire de l'utiliser rapidement.

Pour étudier l'influence exercée sur sa stabilité par les électrolytes, des poids connus des différents sels examinés étaient ajoutés à un volume déterminé de la solution. Nos essais ont porté sur les sels suivants : chlorure de baryum, chlorure de cuivre, chlorure de calcium, chlorure et sulfate de potassium, chlorure et sulfate de magnésium, chlorure et sulfate de sodium, sulfate d'ammonium, chlorure de lithium.

Les résultats obtenus, en ajoutant 0 gr. 50 d'électrolyte à 50 cc³ de solution colloïdale, sont résumés dans le tableau n° 3.

De ces différents résultats, on peut tirer les conclusions suivantes :

1. — Le soufre, qui est un colloïde électro-négatif, se montre sensible aux ions positifs métalliques. Par contre, les ions négatifs ne paraissent pas avoir d'influence sur lui.

2. — Les sels des métaux : baryum, cuivre, calcium, potassium, magnésium, dont les poids atomiques varient de 17 à 24, provoquent la précipitation de soufre irréversible. Par contre les sels des métaux légers : sodium, ammonium et lithium, dont les poids atomiques varient de 23 à 7, donnent des précipités réversibles. Les sels de sodium, qui sont les plus lourds de cette seconde catégorie, présentent le caractère indiqué, quelle que soit leur concentration.

3. — On peut remarquer que la précipitation du soufre colloïdal par les sels est d'autant plus lente et imparfaite que le poids atomique du métal entrant dans le sel est plus faible.

TABLEAU N° 3
INFLUENCE DE QUELQUES ELECTROLYTES
SUR LE SOUFRE COLLOIDAL

Métal	Poids atomique du métal	Electrolyte	RESULTATS
Ba	137,37	Cl ² Ba	Précipitation immédiate. Le soufre précipité se rassemble en une masse uniforme de coloration jaune blanchâtre, légèrement élastique, qu'une pipette ne peut aspirer. — <i>S irréversible</i> —
Cu	63,57	Cl ² Cu	Précipitation rapide : le soufre précipité est blanc jaunâtre, pulvérulent, aspirable à la pipette. — <i>S irréversible</i> —
Ca	40,09	Cl ² Ca	Précipité de soufre blanchâtre rapidement formé, durcissant et se prenant en masse. — <i>S irréversible</i> —
K	39,10	ClK	Précipitation très rapide totale. Le précipité de Soufre est cailleboté, et se rassemble en une masse élastique. — <i>S irréversible</i> —
»	»	SO ⁴ K ²	Mêmes caractères.
Mg	24,32	Cl ² Mg	Précipitation moins rapide. Le précipité est légèrement cailleboté, mais n'est plus élastique. — <i>S irréversible</i> —
»	»	SO ⁴ Mg	Le précipité est granuleux. — <i>S irréversible</i> —
Na	23	Cl Na	Précipitation lente, totale. Le précipité est pulvérulent. — <i>S réversible</i> —
»	»	SO ⁴ Na ²	Précipitation lente, mais totale. Le précipité est nettement pulvérulent. — <i>S réversible</i> —
NH ⁴	17	SO ⁴ (NH ⁴) ²	Précipitation très lente, imparfaite et précipité pulvérulent. — <i>S réversible</i> —
Li	7	ClLi	La précipitation du Soufre est très lente. Elle n'est que très imparfaite. Précipité pulvérulent. — <i>S réversible</i> —

CHAPITRE V

ETUDE COMPARATIVE DES PRECIPITES DE SOUFRE REVERSIBLE ET IRREVERSIBLE

Les faits précédents conduisent à rechercher la raison pour laquelle le soufre, précipité par un électrolyte, peut avoir des propriétés si différentes.

En vue d'essayer de répondre à cette question, nous avons entrepris divers essais en nous efforçant de déterminer d'abord la composition chimique des précipités de soufre obtenus et dans une certaine mesure leur état physique.

Nous avons ainsi porté plus spécialement notre attention sur le précipité irréversible obtenu à l'aide du chlorure de cuivre. Nous avons recherché si le soufre et le cuivre ne s'unissaient pas pour former du sulfure de cuivre susceptible de recouvrir les micelles colloïdales. En fait, le soufre précipité par le chlorure de cuivre présente une couleur jaune clair tout à fait identique à celle du précipité obtenu à l'aide d'autres métaux lourds ; il est bien évident que s'il s'était formé du sulfure de cuivre dont la couleur est très foncée, la teinte superficielle du soufre aurait dû être modifiée.

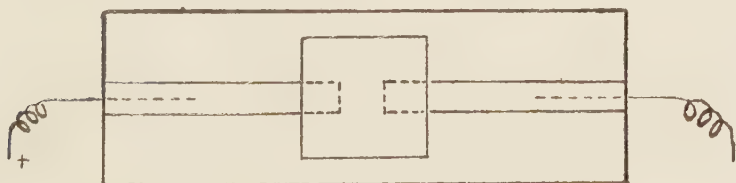
D'autre part, les autres métaux que nous avons étudiés donnent tous des sulfures solubles et, par conséquent, il n'apparaît pas que l'on puisse trouver, dans une modification importante d'ordre chimique, l'explication cherchée.

I. — Etude de l'Electrophorèse

Nous avons tenté de rechercher si l'explication ne pouvait pas être trouvée dans le fait que le soufre dont les granules colloïdaux sont électro-négatifs, subirait une modification d'ordre physique et plus spécialement d'ordre électrique.

Nous avons répété sur la solution colloïdale de soufre que nous avons pu préparer, l'expérience classique de l'électrophorèse. Le transport électrique du soufre vers l'anode peut être observé avec la plus grande facilité sous l'influence de différences de potentiel de deux volts ou davantage.

Nous avons cherché à observer ce phénomène de l'électrophorèse à l'aide de l'ultra-microscope et, à cet effet, nous avons réalisé un dispositif reproduit sur la figure ci-contre et dont voici la description :



Sur une lame d'ultra-microscope, nous avons placé deux feuilles de papier d'étain mises en communication par un fil de cuivre avec une source de courant continu. Les extrémités des deux feuilles d'étain ont été recouvertes d'une lamelle de verre sous laquelle on introduisait une certaine quantité de la solution à étudier. En fermant le circuit, on pouvait observer le déplacement des granules vers l'anode autour duquel ils se rassemblaient.

Nous avons opéré avec des différences de potentiel variables. Sous trente volts, le déplacement est extrêmement rapide et la solution se trouve débarrassée de tout élément en suspension après quelques secondes.

Dans une deuxième expérience, nous avons utilisé comme électrodes, au lieu de feuilles d'étain, des plaques très minces

de cuivre. Sous 10 volts, le transport est encore très rapide et l'anode se recouvre d'un enduit noir de sulfure de cuivre.

Reprenant alors le premier dispositif, nous avons mis en œuvre une solution titrant 0 gr. 72 de soufre 0/00 et une différence de potentiel de deux volts. Le mouvement des granules fut alors très lent et le transport se poursuivait régulièrement jusqu'à précipitation complète. Après cinq minutes d'observation, on constata qu'autour de la cathode la solution devenue limpide ne renfermait plus de granules colloïdaux. Par contre, autour de l'anode s'était formé un dépôt épais et opaque.

En utilisant un grossissement de 550 diamètres, on observait que ce dépôt était formé de granules, accolés tout en restant indépendants, formant des amas entre lesquels on distinguait nettement des vacuoles.

En s'éloignant de l'anode, le précipité formait un ensemble plus uniforme mais dans lequel les granules restaient distincts ; ils ne paraissaient avoir subi, au cours de leur précipitation, aucune augmentation de volume ni aucune déformation.

Devant cette remarque, nous nous sommes demandé si le précipité ainsi formé était, au sens que nous avons antérieurement défini, réversible ou irréversible. C'est cette dernière hypothèse qui est justifiée. Si, en effet, le courant étant coupé, on introduit au contact du précipité de l'eau distillée, on ne le voit pas reprendre l'état colloïdal primitif ; de plus, si l'on inverse le courant, on ne communique ainsi à aucun granule le moyen de se déplacer.

L'électrophorèse présente donc une action sur les granules de soufre qui est, au point de vue envisagé, identique à celle des ions métalliques lourds, les ions métalliques légers gardant une influence très particulière.

Il nous restait, ces points étant acquis, à appliquer la méthode directe d'observation par l'ultra-microscope à l'examen de la précipitation des solutions colloïdales de soufre par des électrolytes appartenant aux deux catégories mentionnées.

II. — Cas du Chlorure de Sodium

On place sous la lamelle du microscope une très petite goutte de solution colloïdale qui s'étale et on introduit à son contact une trace d'une solution de chlorure de sodium. Celle que nous avons étudiée titrait 0 gr. 567 de ce sel 0/00. Les deux solutions se mélangeant, on observe qu'un très grand nombre de granules ces-

sent aussitôt leur déplacement. Aux endroits où le titre en chlorure de sodium est très faible, la précipitation est lente et il devient possible d'en observer toutes les phases.

On constate ainsi que les granules intéressés par le phénomène ne subissent aucune variation de volume et qu'ils ne s'agglomèrent pas.

Ils ont cependant perdu toute charge électrique au cours de cette précipitation, car si l'expérience est faite dans des conditions telles que l'on puisse soumettre la préparation à l'influence d'une différence de potentiel (deux volts), les granules, dont le mouvement s'était précédemment arrêté, ne sont plus sensibles à l'influence du champ auxquels ils sont soumis.

L'addition d'une goutte d'eau, qui les remet en solution colloïdale en raison de leur caractère réversible, permet par contre de faire apparaître à nouveau le mouvement Brownien et, s'il y a lieu, le phénomène d'électrophorèse. Nous avons fait une série d'observations analogues en utilisant comme électrolyte le chlorure d'ammonium ; nous avons obtenu des résultats absolument comparables à ceux du chlorure de sodium.

Les granules de soufre ne s'agglomèrent jamais.

III. — Cas du Chlorure de Potassium

Une expérience parallèle à la précédente a été faite en remplaçant la solution de chlorure de sodium par une solution de chlorure de potassium titrant 0 gr. 912 0/00.

Dans ces conditions, on voit les granules s'agglomérer au cours de la précipitation sous l'influence de l'électrolyte. Ils forment des amas de trois à sept granules et ces ensembles lourds, encore animés d'un faible mouvement Brownien, tombent lentement au fond de la préparation où ils se fixent.

L'influence d'une différence de potentiel sur ces précipités est sans action comme dans le cas du chlorure de sodium.

Nous avons fait une série d'observations analogues en utilisant divers électrolytes : chlorure de magnésium, chlorure de baryum et chlorure de calcium, qui nous ont fourni des résultats absolument comparables à ceux du chlorure de potassium et caractérisés par l'agglomération des granules.

De cet ensemble d'observations, il paraît résulter clairement que la réversibilité des précipités est liée au fait que, au cours de la précipitation sous l'influence de l'électrolyte utilisé,

les granules colloïdaux abandonnent tout mouvement Brownien mais restent indépendants les uns des autres. Il s'en suit que, lorsque les conditions de milieu ont changé et sont devenues à nouveau favorables à la persistance de l'état colloïdal, ils sont dans des conditions convenables pour reprendre leur liberté et leur mouvement.

Dans le cas, au contraire, d'électrolytes qui provoquent une précipitation irréversible, les granules précipités ont subi une sorte de coagulation ; ils forment des amas compacts et lourds et même, si les conditions de milieu changent et deviennent favorables, ils ne peuvent plus retrouver leur indépendance.

CHAPITRE VI

ESSAI DE STABILISATION PAR LE CHLORURE DE SODIUM DES SOLUTIONS COLLOÏDALES DE SOUFRE

Les essais, que nous avons précédemment rapportés, nous ont permis de montrer, ce que d'autres auteurs avaient déjà constaté, que le soufre colloïdal ne peut être conservé en solution stable que si celle-ci renferme une certaine proportion de chlorure de sodium. Si par des lavages ou une dialyse prolongée, on abaisse la concentration de ce sel au-dessous d'un certain titre, la « floculation » du colloïde se produit immédiatement.

Il importait de connaître par des essais précis la concentration de chlorure de sodium pour laquelle on pouvait considérer comme stable les solutions colloïdales.

Nous avons entrepris, pour fixer ce point, une série d'expériences qui ont été organisées de la façon suivante :

Nous avons préparé une solution colloïdale de soufre renfermant 13 gr. 4 de cet élément par litre et complètement débarrassée de chlorure de sodium par dialyse. Nous avons ensuite prélevé des échantillons de 10 cc³ au nombre de 40 et y avons ajouté des volumes croissants d'une solution de chlorure de sodium à 50 gr. 895 par litre et de l'eau distillée en quantité suffisante pour obtenir un volume total de 100 cc³.

Dans un cas, la liqueur soufrée primitive a simplement été diluée à ce dernier volume sans addition de chlorure de sodium (tube n° 0).

Tous ces liquides ont été disposés dans des flacons de verre choisis de telle manière qu'ils se trouvaient complètement remplis. La fermeture a été réalisée par des bouchons de liège et des scelllements à l'aide de paraffine.

Nos quarante échantillons contenaient chacun 0 gr. 134 de soufre % et des doses croissantes de chlorure de sodium allant de 0 à 0,936 %. Ils ont été abandonnés pendant un an environ. Nous avons constaté, en les observant de temps à autre, que la concentration en chlorure de sodium avait une influence très nette sur la précipitation ou la conservation des solutions colloïdales ; mais, en outre, nous avons remarqué que la lumière avait également le pouvoir de provoquer la précipitation des solutions qui restaient stables à l'obscurité. Ce fait avait, d'ailleurs, déjà été remarqué, sans être spécialement étudié, par SELMI (4).

Pour permettre de tirer de nos expériences des conclusions valables, nous avons opéré de manière à éviter la cause d'erreur précédente qui fera d'ailleurs l'objet d'un chapitre ultérieur.

Les échantillons numérotés de 0 à 9 (1^e série) et, d'autre part, de 21 à 23 (2^e série) et de 28 à 40 (3^e série) ont été conservés pendant toute la durée des observations dans une obscurité complète.

Après une année, nous avons constaté que, pour les 1^e et 2^e séries, le soufre s'était en partie concentré dans les parties basses des flacons, où l'opacité était plus grande, mais qu'il avait entièrement conservé, dans ces conditions, son caractère colloïdal. Pour les échantillons de la 3^e série, au contraire, il s'était produit, dès les premiers jours, des dépôts correspondant à une véritable précipitation et s'accroissant avec le temps. On peut ainsi considérer que le dépôt commence à se produire pour des concentrations en chlorure de sodium intermédiaires entre celles des échantillons 23 et 29, c'est-à-dire entre 0,54 et 0,65 % de chlorure de sodium.

L'échantillon n° 0 qui ne renfermait pas de chlorure de sodium présentait, en fin d'expérience, un dépôt compact correspondant à la précipitation intégrale du soufre ; la liqueur surnageante est limpide et absolument débarrassée de colloïde.

Cette expérience démontre d'une façon évidente que la présence du chlorure de sodium est indispensable pour maintenir en suspension les granules de soufre.

Ce premier ensemble d'essais nous permet donc de conclure qu'à l'obscurité les solutions colloïdales de soufre sont parfaite-

ment stables lorsqu'elles renferment des teneurs en chlorure de sodium ne dépassant pas 0,54 %. Ce chiffre ne présente pas une rigueur absolue, mais il correspond déjà à une indication suffisamment précise.

Après un an, les différents liquides mis en expérience ont été examinés au point de vue de la quantité de soufre restée en suspension à l'état colloïdal. A cet effet, nous les avons soumis à un dosage par une méthode néphélométrique en utilisant comme solution étalon une solution de soufre d'un titre connu et aussi voisin que possible de celui de la liqueur à comparer. Les résultats de ces examens sont consignés dans le tableau n° 4.

TABLEAU N° 4

**ETUDE DE LA PRECIPITATION DU SOUFRE
PAR UNE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM (Obscurité)
TITRE PRIMITIF du SOUFRE : 0 g. 134 %**

N ^{os}	Cl Na %	S. Colloïdal restant		N ^{os}	Cl Na %	S. Colloïdal restant		N ^{os}	Cl Na %	S. Colloïdal restant	
		% de solu- tion	% du S pri- mitif			% de solu- tion	% du S pri- mitif			% de solu- tion	% du S pri- mitif
0	Néant	Néant	0	8	0,187	0,098	73	33	0,771	0,012	8
1	0,0234	0,105	78	9	0,210	0,097	72	34	0,794	0,011	8
2	0,046	0,110	82	21	0,491	0,068	50	35	0,819	Traces	—
3	0,070	0,114	85	22	0,514	0,067	50	36	0,842	—	—
4	0,093	0,118	88	23	0,538	0,068	50	37	0,865	Néant	0
5	0,117	0,109	81	29	0,677	0,029	21	38	0,888	—	—
6	0,140	0,113	84	30	0,702	0,025	18	39	0,911	—	—
7	0,173	0,104	77	31	0,725	0,019	14	40	0,936	—	—
				32	0,748	—					

Ces résultats permettent de tirer, au sujet de l'influence de la concentration des solutions en chlorure de sodium sur la conservation des solutions colloïdales de soufre, les conclusions suivantes :

1. — La teneur primitive en soufre colloïdal étant de 0,134 %, on a trouvé la concentration maxima après un an pour le tube n° 4 correspondant à une teneur en chlorure de sodium de 0,093 %. En dessous de ce chiffre, les quantités de soufre restant en suspension sont plus faibles. Il en est de même au-dessus de la même valeur et il apparaît ainsi que la concentration en chlorure de sodium du tube n° 4 correspond à un optimum de stabilité.

2. — Pour les échantillons des 1^{re} et 2^e séries, même lorsque le dépôt est relativement très important et qu'il ne reste que très peu de soufre en suspension dans les parties supérieures du liquide, ce dépôt, comme nous l'avons déjà dit, correspond plus exactement à une concentration de granules qu'à une agglomération, puisque le produit reste réversible.

Il suffit, en effet, d'agiter les récipients contenant l'ensemble des produits pour reformer immédiatement la solution colloïdale primitive qui conserve alors entièrement les mêmes caractères qu'au début de l'expérience.

Quant aux échantillons de la 3^e série (teneur en chlorure de sodium égale ou supérieure à 0,67 %), il se forme rapidement un dépôt au fond des récipients et, si l'on agite, on reproduit une suspension comparable à celle du début de l'expérience mais qui abandonne de nouveau très rapidement du soufre sous forme d'un dépôt plus ou moins important.

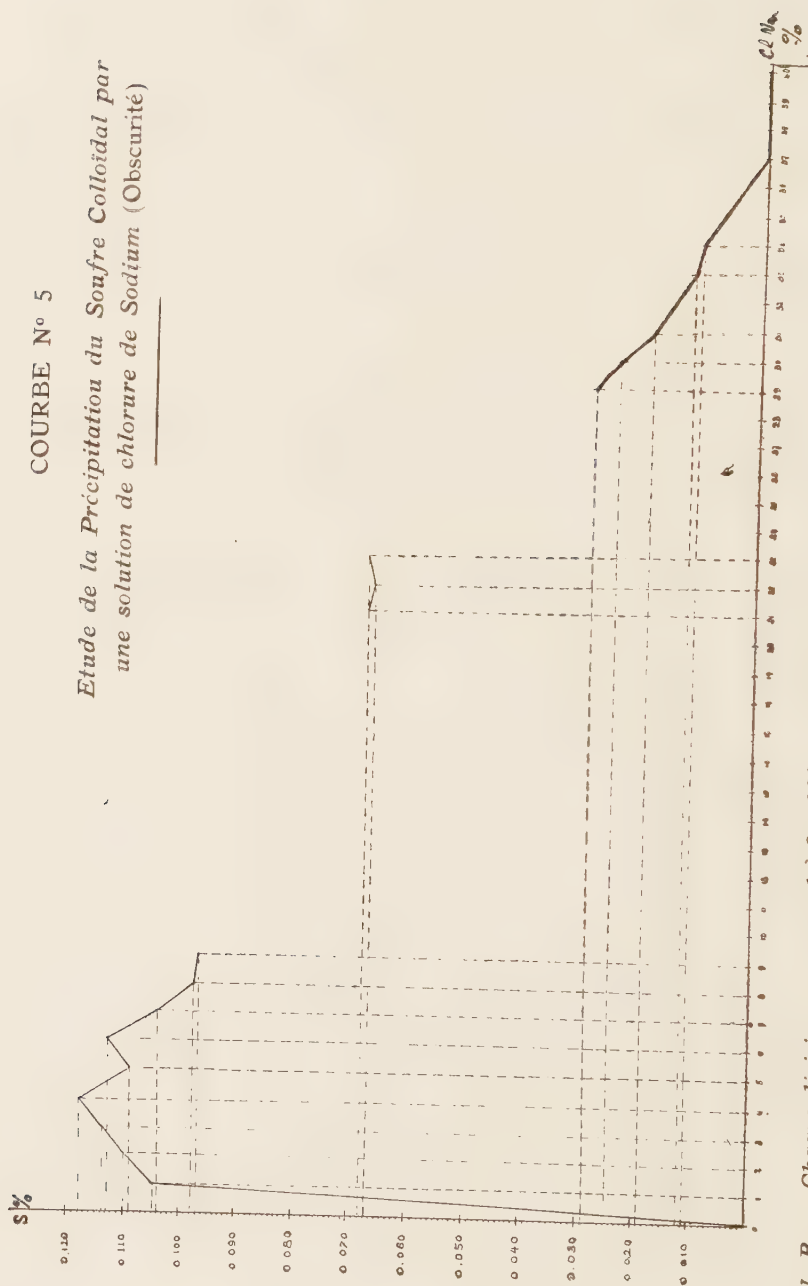
Après un an, l'échantillon n° 37, correspondant à une teneur en chlorure de sodium de 0,865 %, était complètement précipité et il ne renfermait plus du tout de soufre en suspension.

Dans tous les cas correspondant aux teneurs observées en chlorure de sodium, on constate que les quantités précipitées dans un temps donné sont d'autant plus grandes que la concentration en sel est elle-même plus élevée.

3. — La courbe n° 5, qui exprime l'ensemble des résultats correspondant aux expériences que nous venons de rapporter, montre clairement l'ensemble des conclusions qui en découle et permet plus particulièrement de mettre en évidence la régularité des phénomènes décrits.

COURBE N° 5

*Etude de la Précipitation du Soufre Colloïdal par
une solution de chlorure de Sodium (Obscurité)*



N. B. — Chaque division correspond à 0 g. 0234 de ClNa %.

1. — Influence de la lumière sur la précipitation du soufre par le chlorure de sodium

Parallèlement aux expériences précédentes, nous avons soumis à l'influence de la lumière des séries d'échantillons préparés avec des solutions de titres variables en chlorure de sodium.

Certains d'entre eux ont été placés dans des parties du laboratoire à contre-jour et, par conséquent, n'ont subi l'influence que d'une lumière très atténuée ; d'autres, par contre, ont été placés à des endroits où agissait vivement la lumière du jour.

Trois séries d'expériences ont été ainsi disposées. Nous les numérotérons de 4 à 6 pour éviter toute confusion avec les groupes précédents. Voici leurs caractéristiques :

4^e série (n° 10 au n° 15) teneur en chlorure de sodium de 0 g. 234 à 0 g. 351 pour 100.

5^e série (n° 16 au n° 20) teneur en chlorure de sodium de 0 g. 374 à 0 g. 444 pour 100.

Et enfin, 6^e série (n° 24 au n° 28) teneur en chlorure de sodium de 0,561 à 0,654 pour 100.

On peut remarquer que, dans l'échelle des concentrations croissantes en chlorure de sodium, nous avons soumis alternativement à la lumière et à l'obscurité les séries qui se suivent.

L'observation, faite après une année, de ces groupes d'échantillons, a permis de constater que la lumière vive avait eu pour effet :

1. — De provoquer la précipitation du soufre sous la forme d'un dépôt identique à celui observé dans la 3^e série précédente, quoique les teneurs des solutions en chlorure de sodium soient très notablement inférieures à celles qui correspondent à cette 3^e série. Ces dépôts sont réversibles, c'est-à-dire que si on les agite au contact des liquides au sein desquels ils se sont formés, ils régénèrent les solutions primitives qui gardent les caractères de stabilité correspondant à leurs teneurs en chlorure de sodium.

2. — Dans nos expériences après un an, ces précipitations étaient, dans tous les cas, incomplètes. Les dosages par la méthode néphélométrique du soufre restant en suspension colloïdal ont permis de montrer que les quantités précipitées étaient supérieures aux quantités qui se seraient séparées par concentration au fond des récipients pour des liqueurs identiques placées à l'obscurité.

Les chiffres indiqués dans le tableau n° 6 permettent d'appuyer ces conclusions.

TABEAU N° 6

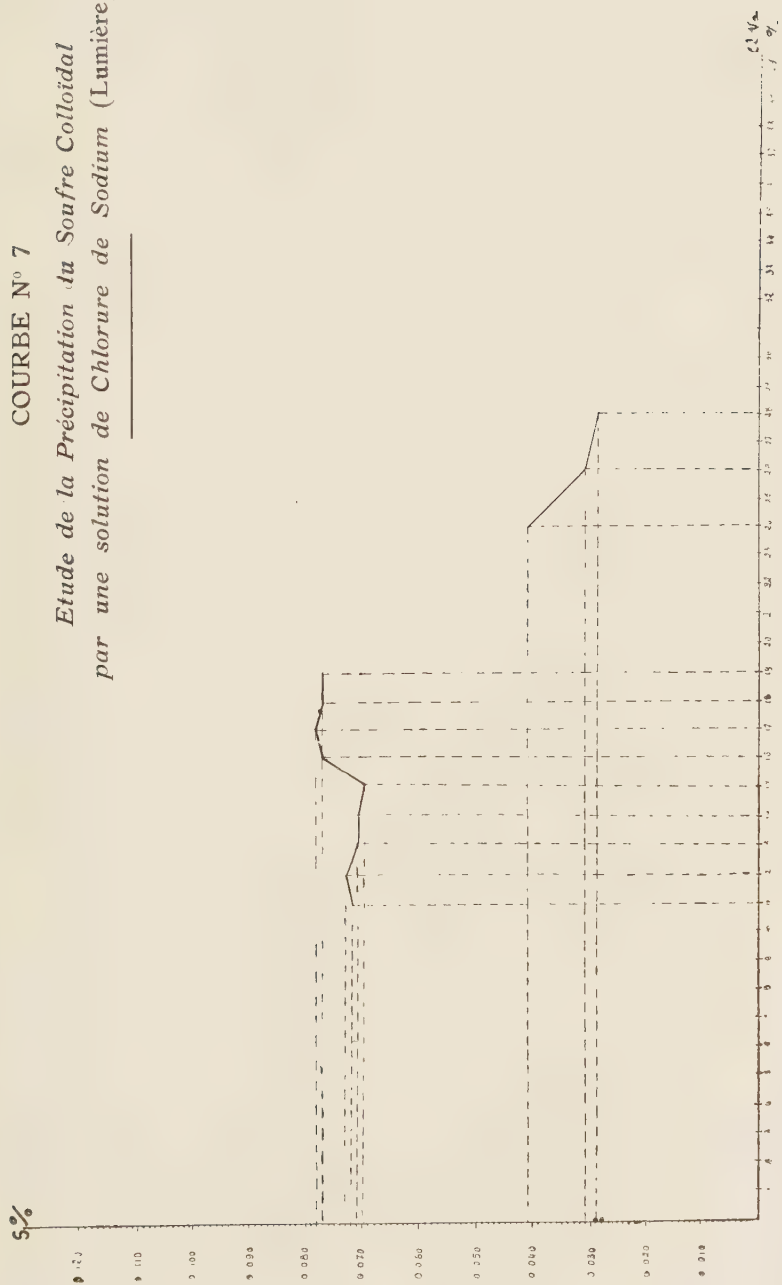
**ETUDE DE LA PRECIPITATION DU SOUFRE
PAR UNE SOLUTION DE CHLORURE DE SODIUM (Lumière)**

TITRE PRIMITIF en SOUFRE : 0 g. 134

N ^{os}	ClNa %	S. Colloïdal restant		N ^{os}	ClNa %	S. Colloïdal restant	
		% de solution	% du S primitif			% de solution	% du S primitif
10	0,234			18	0,421	0,077	57
11	0,257	0,072	53	19	0,444	0,077	57
12	0,280	0,073	53	20	0,468		
13	0,304	0,071	52	24	0,561	0,041	30
14	0,327	0,070	52	25	0,585		
15	0,351	0,070	52	26	0,608	0,031	23
16	0,374	0,077	57	27	0,631		
17	0,397	0,078	58	28	0,654	0,029	21

En outre, la courbe n° 7 montre l'influence de la lumière sur la séparation du soufre dans ces solutions colloïdales.

COURBE N° 7
*Etude de la Précipitation du Soufre Colloïdal
par une solution de Chlorure de Sodium (Lumière)*



N.B. — Chaque division correspond à 0 g. 0234 de ClNa %

Pour compléter les résultats produits et déterminer exactement l'influence de la lumière sur les solutions colloïdales de soufre, nous avons établi trois nouvelles séries de 20 tubes chacune. Chaque tube, fermé à l'aide d'un bouchon paraffiné, contenait 20 cc³ d'une solution colloïdale de soufre à 0 g. 132 % et des doses croissantes de chlorure de sodium.

La première série a été placée dans l'obscurité, la seconde a été soumise à l'action de la lumière atténuée, la troisième à celle des rayons solaires. Ainsi les mêmes solutions se trouvaient simultanément soumises aux influences que nous voulions comparer.

Après trois mois de repos, nous avons dosé la quantité de soufre restée en suspension à l'état colloïdal par une méthode néphélométrique comme précédemment.

La composition de nos différents échantillons et le résultat des dosages sont consignés par le tableau n° 8 ci-après.

TABLEAU N° 8

INFLUENCE de la LUMIERE sur les SOLUTIONS COLLOIDALES de SOUFRE en MILIEU CHLORURE de SODIUM

N°s	S %	ClNa %	Soufre restant pour % de solution		
			Obscurité	Lumière	Plein soleil
1	0,132	0,031	0 g. 114	0 g. 097	0 g. 085
2	—	0,062	0 g. 126	0 g. 097	0 g. 089
3	—	0,093	0 g. 125	0 g. 091	0 g. 085
4	—	0,124	0 g. 109	0 g. 079	0 g. 064
5	—	0,155	0 g. 091	0 g. 071	0 g. 064
6	—	0,186	0 g. 087	0 g. 071	0 g. 053
7	—	0,217	0 g. 084	0 g. 064	0 g. 042
8	—	0,248	0 g. 076	0 g. 060	0 g. 036
9	—	0,279	0 g. 076	0 g. 049	0 g. 031
10	—	0,310	0 g. 070	0 g. 042	0 g. 024
11	—	0,341	0 g. 065	0 g. 037	0 g. 011
12	—	0,372	0 g. 065	0 g. 028	Traces
13	—	0,403	0 g. 060	0 g. 011	—
14	—	0,434	0 g. 062	0 g. 011	—
15	—	0,465	0 g. 057	Traces	—
16	—	0,496	0 g. 059	—	Néant
17	—	0,527	0 g. 040	—	—
18	—	0,558	0 g. 040	—	—
19	—	0,589	0 g. 035	Néant	—
20	—	0,620	0 g. 035	—	—

La lumière vive provoque donc nettement la précipitation du soufre de ses solutions colloïdales. Les dépôts sont réversibles ; il suffit de les agiter pour régénérer les solutions primitives qui gardent les caractères de stabilité correspondant à leurs teneurs en chlorure de sodium.

La courbe n° 9 qui exprime l'ensemble des résultats précédents montre clairement la conclusion que nous venons de porter.

II. — Influence de la température sur la précipitation du soufre par le chlorure de sodium

En vue d'étudier l'influence de la chaleur sur la précipitation du soufre par le chlorure de sodium, nous avons porté à différentes températures trois échantillons de soufre colloïdal préparés avec des solutions de litres variables en chlorure de sodium, mais ne dépassant pas, pour la quantité de soufre mis en pseudo-solution (0 g. 132 %), la limite de stabilité (0 g. 54 %).

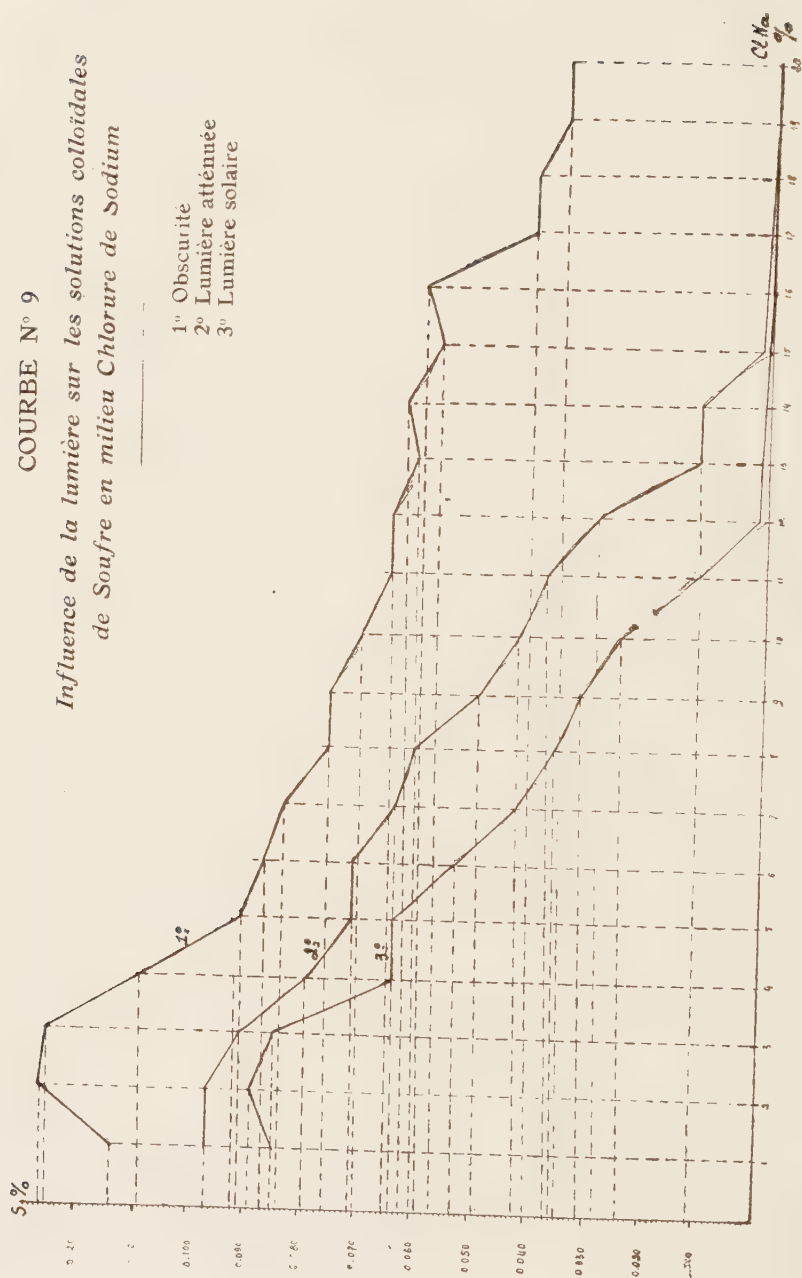
La composition respective de nos trois échantillons est donnée par le tableau suivant :

Echantillons	S %	ClNa %	Remarques
A	0 g. 132	0 g. 059	Celle concentration en chlorure de sodium correspond à un optimum de stabilité.
B	0 g. 132	0 g. 102	
C	0 g. 132	0 g. 123	

Les solutions de soufre colloïdal étaient contenues dans des tubes scellés. Elles ont été soumises pendant trois mois aux températures suivantes : 0° - 12-18° - 37° - 60-65° - 100-110°. Le soufre resté en suspension a été dosé par la méthode néphélométrique utilisée antérieurement.

COURBE N° 9

*Influence de la lumière sur les solutions colloïdales
de Soufre en milieu Chlorure de Sodium*



N. B. — Chaque division correspond à 0 g. 031 de ClNa %.

Les résultats acquis sont résumés dans le tableau suivant :

Températures	A — Soufre colloïdal restant		B — Soufre colloïdal restant		C — Soufre colloïdal restant	
	% de solution	% du S primitif	% de solution	% du S primitif	% de solution	% du S primitif
0°	0,094	71	0,103	78	0,067	50
12 — 18°	0,112	84	0,124	93	0,089	66
37°	0,102	77	0,120	90	0,072	54
60 — 65°	0,059	44	0,074	56	Néant	0
100 — 110°	Néant	0	Néant	0	Néant	0

De ces expériences, nous pouvons tirer les conclusions suivantes :

1. — Un abaissement comme une élévation de température favorise la précipitation du soufre.

2. — Les températures qui paraissent le mieux convenir à la conservation des solutions colloïdales de soufre sont précisément celles qui sont voisines de la température ordinaire 12°-18°.

3. — L'influence de la chaleur est plus sensible lorsque la concentration en chlorure de sodium augmente.

CONCLUSIONS

L'étude du soufre colloïdal, aux différents points de vue envisagés, nous permet de tirer les conclusions suivantes :

1. — La préparation du soufre colloïdal par l'action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux se produit exactement par l'intervention de volumes égaux des deux gaz ce qu'exprime la formule suivante :



dans laquelle nous notons la formation d'acide pentathionique.

2. — Nous avons purifié le soufre colloïdal par précipitation à l'aide de chlorure de sodium et lavages sur filtre Buchner avec une solution de cet électrolyte ne contenant pas une quantité inférieure à 0,50 %. Le soufre colloïdal ainsi obtenu est parfaitement stable à condition qu'il soit humide. Ce procédé présente, sur des méthodes qui font intervenir la dialyse, l'avantage de soustraire le soufre à l'action prolongée de l'air. Il permet, en outre, un essorage poussé du précipité qui fournit un soufre pâteux colloïdal et relativement très pauvre en chlorure de sodium.

3. — Le produit obtenu a été analysé au point de vue de sa teneur en eau, en chlorure de sodium et en soufre. Pour le dosage de l'eau, nous avons constaté que le produit se deshydratait intégralement et sans altération dans le vide sulfurique ou à l'étuve à 100-110°. Le soufre a été dosé par pesée à l'état de sulfate de baryum, le chlore à l'état de chlorure d'argent.

Le soufre colloïdal, que nous avons préparé, contenait ainsi 37,4 % d'eau, quantité qui suffisait pour le maintenir stable, 5,3 % de chlorure de sodium et 57,1 % de soufre.

4. — En étudiant l'influence sur le soufre colloïdal de quantités variables de chlorure de sodium, nous avons constaté qu'une certaine proportion de ce sel était nécessaire à la stabilité des solutions colloïdales de soufre, mais celles-ci ne devaient pas renfermer des proportions de cet électrolyte supérieures à 0 g. 54 %.

5. — Les sels des métaux suivants : baryum, cuivre, calcium,

potassium, magnésium, provoquent la précipitation du soufre à l'état irréversible, c'est-à-dire ne pouvant plus reprendre l'état colloïdal lorsqu'on le remet en présence d'eau pure. Par contre, les sels de sodium, ammonium, lithium donnent des précipités réversibles, quelle que soit la concentration de leurs solutions. Nous devons remarquer que les poids atomiques des métaux de la première série (137 à 24 sont supérieurs à ceux des métaux de la seconde série 23 à 7).

6. — Nous avons suivi à l'ultra-microscope la précipitation du soufre sous l'influence des sels appartenant à ces deux catégories. Nous avons ainsi constaté que la réversibilité des précipités de soufre est en relation avec le fait que les granules colloïdaux, après la perte de leur charge électrique, restent indépendants les uns des autres. Lorsque les conditions du milieu redevennent favorables (par exemple par intervention d'eau distillée) ils sont dans des conditions convenables pour reprendre leur liberté et leur mouvement. Dans le cas contraire d'électrolytes provoquant une précipitation irréversible, les granules précipités ont subi une sorte de coagulation. Ils forment des amas compacts et lourds et ne peuvent plus retrouver leur indépendance même si les conditions de milieu changent.

7. — Pour une solution colloïdale de soufre titrant 13 g. 4 de soufre 0/00, l'optimum de stabilité paraît être atteint lorsque la concentration en chlorure de sodium est égale à 0 g. 93 0/00. Le rapport du chlorure de sodium au soufre : $\frac{\text{Cl Na}}{\text{S}}$ est alors très voisin de 0.07.

8. — La lumière vive favorise le dépôt du soufre aux dépens des solutions colloïdales que nous avons ainsi préparées et étudiées. Un abaissement comme une élévation de température donne le même résultat mais ces phénomènes ne modifient pas le produit qu'une simple agitation remet en suspension normale. D'autre part, l'air oxyde lentement le soufre, aussi est-il recommandable de conserver les solutions colloïdales de soufre à l'abri de l'air, de les maintenir dans l'obscurité et à des températures voisines de la température ordinaire environ 12-18°.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
LEBEAU.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLETY.

BIBLIOGRAPHIE

1. — FOURCROY et de la PORTE — Analyse chimique de l'eau sulfureuse d'Enghien pour servir à l'histoire des eaux sulfureuses en général.
Annales de chimie (6) p. 160. 1790.—
2. — BERTHOLLET — Sur l'hydrogène sulfuré.
Annales de chimie 25 p. 233. 1798.
3. — SOBRERO et SELMI — Sur les produits de la décomposition des acides sulfhydriques et sulfureux au sein de l'eau.
Annales de chimie et physique 3 (28) p. 210. 1850.
4. — SELMI — Sur le soufre pseudo-soluble, sa pseudo-solution et le soufre mou.
Journal de Pharmacie 3 (21) p. 418. 1852.
5. — DEBUS « Chemical Investigation of Wackenroder's solution and explanation of the formation of its constituents ».
The Chemical News - Crookes (57) p. 87 1888.
6. — SPRING — Sur un hydrate de soufre.
Recueil des travaux Chimiques des Pays-Bas (25) p. 253. 1906.
7. — VALETON — Centralblatt (11) p. 1174. 1906.
8. — Maison VON HEYDEN de RADEEUL — Ueber sulfur colloïdale.
Pharm. Zeitung p. 823. 1907.
9. — C. FLEIG — Sur divers modes d'obtention de sulfures insolubles et colloïdaux, injectables sous la peau et dans les veines.
Comptes-rendus Société de Biologie (64) p. 221. 1908.
10. — L. C. MAILLARD — Introduction du soufre colloïdal dans les échanges sulfurés de l'organisme.
Journal de physiologie et de pathologie Générale (43) p. 809. 1911.
11. — L. C. MAILLARD — Distinction du soufre colloïdal et du soufre coagulé.
Comptes-rendus Société de Biologie (76) p. 624. 1914.

12. — SVEN ODEN — Propriétés physico-chimiques des hydrosols de soufre.
Zeit. phys. chim. (80) p. 709. 1912.
Nova Acta Upsala (4) 3 (n° 4) 1913.
13. — S. W. YOUNG et — La réversibilité des sols de soufre et l'ac-
Wm. R. GODDARD tion protectrice de l'hydrogène sulfuré.
Chemistry (24) p. 4. 1917.
14. — E. HEINZE — Journ. of Prakt. Ch. (99) p. 409. 1919.
15. — P. BARY — La viscosité des solutions colloïdales.
Comptes-rendus Académie Sciences (170) p. 1788. 1920.
— Le soufre colloïdal.
Comptes-rendus Académie des Sciences (171) p. 433. 1920.
16. — The SVEDBERG — Kolloid Zeits. (4) p. 49. 1909.
17. — L. E. TISDALE — Soufre colloïdal. Préparation et Toxicité.
Ann. Missouri Bot. Gard. (42) p. 381. 1925.
18. — L. D. GARARD et — Préparation et propriétés du soufre col-
F. M. COLT loïdal et monoclinique dans les liquides or-
ganiques.
Journal Chemical Society of London (48) p. 630. 3. 1927.
19. — ENGEL — Sur deux nouveaux états de soufre.
Comptes-rendus Académie des Sciences (412) p. 866. 1891.
20. — LOBRY de BRUYN — L'étude physique des substances insolubles dans l'eau, formées dans un milieu de gélatine.
Recueil des Travaux Chimiques des Pays-Bas (49) p. 236. 1900.
21. — RAFFO — Kolloid Zeits. (2) p. 358. 1908.
22. — OSTWALD — Manipulations de Chimie Colloïdale p. 6. 1924.
23. — RAFFO et ROSSI — Influence du soufre colloïdal sur la conductibilité de quelques électrolytes.
Gazzetta Chimica Italiana (42) 2. p. 326. 1912.
24. — LUMIERE — Emploi du soufre colloïdal pour le virage
et SEYDWETZ des images photographiques.
Bulletin Société Chimique de France (43) p. 50. 1913.
25. — RAFFO et ROSSI — Contribution à l'étude physico-chimique du soufre colloïdal.
Gazzetta Chimica Italiana (44) 1. p. 76. 1914.
26. — ROSSI — Le soufre colloïdal.
Kolloid Zeits. (30) p. 228. 1922.
27. — ROSSI — Sur quelques propriétés du soufre colloïdal.
Gazzetta Chimica Italiana (54) 2 p. 65. 1924

28. — ROSSI et
A. MARESCOTTI — Action exercée sur les solutions colloïdales de soufre par les électrolytes ajoutés en quantité inférieure à celle qui provoque la coagulation.
Annalen der. Chim. Applic. (18) p. 187. 1927.
29. — G. ROSSI — Contribution à l'étude de la coagulation des solutions colloïdales de soufre.
Revue Générale des colloïdes (5) p. 584. 1927.
30. — LIEBERMANN — Berichte. Chem. Gesellschaft (10) p. 866. 1876.
31. — L. BORY — Sur l'introduction du soufre dans l'organisme par voie sous-cutanée.
— Comptes-rendus Société Biologie (63) p. 512. 1907.
— Soufre soluble et soufre colloïdal
— Comptes-rendus Société Biologie (64) p. 109. 1908.
32. — G. FLEIG — Le soufre en nature, insoluble, colloïdal ou à l'état naissant en injections sous-cutanée et intra-veineuse.
Comptes-rendus Société Biologie (63) p. 625. 1907.
33. — DELEHAYE
et PITIOT — A propos de l'introduction du soufre sous la peau.
Comptes-rendus Société Biologie (63) p. 601. 1907.
34. — HIMMELBAUER Kolloid Zeits. p. 307. 1909.
35. — P. V. WEIMARN
et J. B. KAGANE — Méthode simple et générale de préparation d'une solution solide colloïdale de dispersion donnée.
J. Soc. Physico-Chimique Russe (42) p. 480. 1910.
36. — P. V. WEIMARN
et B. V. MALYCHEFF — Procédé simple pour obtenir le soufre à l'état colloïdal.
J. Soc. Physico-Chimique Russe (42) p. 484. 1910.
37. — J MEYER — Nouvelle préparation du soufre colloïdal.
— Berichte. Chem. Gesellschaft (46) p. 3089. 68. 1913.
38. — VON WEIMARN — Dispersions de soufre dans alcools variés et étude de leurs couleurs et propriétés.
J. Soc. Physico-Chimique Russe (45) p. 1689 1913 et (47) p. 2133. 1915.
39. — S. UTZINO — Etudes quantitatives des systèmes dispersoïdes préparés selon la méthode V. WEIMARN.
Kolloid. Zeits (32) p. 149. 1923.

40. — A. GUTBIER — Synthèse de colloïdes par la chaleur.
Zeit. f. anorg. Ch. 152, p. 163. 1926.
41. — S. ROGINSKI et — Nouvelle méthode pour la préparation
A. SCHALNIKOV des solutions colloïdales.
Kolloid. Zeits. (43) p. 67. 1927.
42. — W. W. TAYLOR — Applications pharmaceutiques des col-
loïdes.
The chemist and Druggist (106) p. 126. 1927.
43. — E. IWASE — Influence des Mercaptans sur la stabilité
des solutions de soufre colloïdal.
Kolloid. Zeits. (45) p. 34. 1928.
44. — MÜLLER et — Préparation des solutions colloïdales de
R. NOVAKOWSKI soufre par pulvérisation électrique.
Berichte. Chem. Gesellschaft (38) p. 3779.
1905.
45. — MUKHOPADHAYAYA — J. Of. American Chemical Society 37
p. 292. 1915.
-

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION. — Généralités

HISTORIQUE.

PREMIERE PARTIE

Méthodes chimiques de préparation du soufre colloïdal

1. — Action de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfureux.
Méthode BERTHOLLET.
Méthode SOBRERO et SELML.
Méthode MAILLARD.
2. — Décomposition des thio sulfates par les acides.
Méthode d'ENGEL.
Méthode de LOBRY de BRUYN.
Méthode de RAFFO et ROSSI.
3. — Préparations diverses :
 - 1°) Dissolution du soufre dans un solvant minéral et organique et dilution de la solution dans l'eau.
Méthodes LIEBERMANN, BORY, WEIMARN et MALY-CHEFF, MEYER, WEIMARN.
 - 2°) Pulvérisation du soufre avec un corps soluble et dissolution de la poudre fine dans l'eau.
Méthode UTZINO.
 - 3°) Action catalytique de la gélatine ou de la gélose sur une solution d'acide sulfhydrique ou de polysulfure.
Méthode HIMMELBAUER.

DEUXIEME PARTIE

Méthodes électriques de préparation du soufre colloïdal

- Méthode MULLER et NOVAKOWSKI.
Méthode MUKHOPADHAYAYA.

CHAPITRE I

PREPARATION de la SOLUTION COLLOIDALE de SOUFRE
à PARTIR de l'ACIDE SULFHYDRIQUE et de l'ACIDE SULFUREUX

1. — *Recherche du mode de réaction de l'acide sulfhydrique sur l'acide sulfuroux.* — Proportions réagissantes.
2. — *Application à la préparation de grandes quantités de soufre colloïdal.*
3. — *Marche de la réaction.*
4. — *Purification de la solution colloïdale de soufre.*

CHAPITRE II

ANALYSE du SOUFRE COLLOIDAL

1. — *Dosage de l'eau.*
2. — *Dosage du soufre.*
3. — *Dosage du chlorure de sodium.*

CHAPITRE III

COMPOSITION DU SOUFRE COLLOIDAL STABLE

CHAPITRE IV

INFLUENCE des ELECTROLYTES sur le SOUFRE COLLOIDAL

CHAPITRE V

ETUDE COMPARATIVE des PRECIPITES de SOUFRE REVERSIBLE
et IRREVERSIBLE

- a) *Etude de l'Electrophorèse.*
- b) *Cas du Chlorure de Sodium.*
- c) *Cas du Chlorure de Potassium.*

CHAPITRE VI

ESSAIS de STABILISATION par le CHLORURE de SODIUM
des SOLUTIONS COLLOIDALES de SOUFRE

- a) *Influence de la lumière sur la précipitation du soufre par le Chlorure de Sodium.*
- b) *Influence de la température sur la précipitation du soufre par le Chlorure de Sodium.*

CONCLUSIONS.

BIBLIOGRAPHIE.

